

Mastergradsoppgave i Materialer,
energi og nanoteknologi

Sindre Wiken Langfeldt

**Syntese og karakterisering av
termoelektriske halv-Heusler
materialer av typen
(Ti,Zr,Hf)NiSn**

Omfang: 60 studiepoeng

FYSISK INSTITUTT

Det matematisk-naturvitenskaplige
fakultet

UNIVERSITETET I OSLO

1. juni 2015



Syntese og karakterisering av termoelektriske halv-Heusler materialer av typen (Ti,Zr,Hf)NiSn

Av
Sindre Wiken Langfeldt



Mastergradsoppgave i Materialer, energi og
nanoteknologi – Strukturfysikk
Fysisk Institutt

UNIVERSITETET I OSLO

1. juni, 2015

© UiO

2015

Syntese og karakterisering av termoelektriske halv-Heusler materialer av typen
(Ti,Zr,Hf)NiSn

Sindre Wiken Langfeldt

<http://www.duo.uio.no/>

Trykk: Reprosentralen, Universitetet i Oslo

Forord

Dette er min masteroppgave som introduserer mitt arbeid med termoelektriske materialer og mikroskoperingsteknikker. Dette er hovedoppgaven i MENA-programmet (Materialer, Energi og Nanoteknologi) ved Universitetet i Oslo.

Evnen til å produsere elektrisitet av intet annet enn varme kan virke utrolig. Dette hender i termoelektriske materialer. En viktig brikke i fremtidens energiregnskap er resirkulering av spillvarme. Termoelektriske materialer spiller her stor rolle i forskning på dette feltet. En gruppe termoelektriske materialer kalles halv-Heuslere. Dette er en kjent materialgruppe, men for å kunne bruke dem som tynnfiler må de undersøkes mer. Ved å studere deres oppbygning, sammensetning og mikrostruktur vil dette gi kunnskap som kan brukes til å utvikle og forbedre materialets egenskaper. En kandidat til slike materialer er $(\text{Ti,Zr,Hf})\text{NiSn}$. Her har jeg tenkt å finne mer ut om syntesemetoder og lære hvilke karakteriseringsmetoder som egner seg til å studere slike materialer på en veldig liten skala.

Jeg vil gjerne takke mine veiledere. Øystein Prytz, som har hjulpet meg med prosessen og utviklingen av denne oppgaven. Phuong Dan Nguyen og Ola Nilsen, som har vært store kilder til kunnskap i dette eksperimentet. Jeg vil også takke Ole Bjørn Karlsen og Andrey Kosinskiy som har kommet med mye nyttig informasjon og forslag til oppgaven. I tillegg vil jeg si takk til BATE-gruppa (Basic and Applied Thermo Electrics) på Strukturfysikk for all hjelp og støtte under arbeidet mitt.

Abstrakt

I denne masteroppgaven er hensikten å lage gode bulkprøver til bruk i karakterisering og som grunnlag videre for tynnfilmsyntese. Fokus i dette arbeidet har vært syntese av forbindelser med halv-Heusler-type strukturer, dels som tynne filmer og dels som bulkmaterial. Målet med masteroppgaven har vært å syntetisere halv-Heusler materialer, studere bulk materialet og tynnfilm av disse med ulike karakteriseringmetoder. Forstå hvordan bulk og tynnfilm prøver av halv-Heuslere er bygd opp, hvilken sammensetning og krystallstruktur de har. Prøvene er karakterisert ved bruk av ulike karakteriseringsmetoder. Lysmikroskopi (OM), skanning elektronmikroskop (SEM), strukturdata fra røntgendiffraksjon (XRD), samt karakterisering i transmisjons elektronmikroskop (TEM) og energi-dispersiv røntgenspektroskopi (EDS).

Det er lagd fire ulike bulkprøver av typen ANiSn, hvor A er Ti, Zr og Hf, eller en kombinasjon av dem. De er lagd med lysbuesmelter og ble kuttet og polert. Strukturen ble studert med XRD og TEM og sammensetningen ble undersøkt med EDS i SEM og TEM. I bulkprøvene fant vi ut at alle inneholdt faser med halv-Heusler-sammensetninger og i de med flere enn 3 grunnstoffer krystalliserte denne fasen ut som dendritter i prøven. I alle bulkprøvene skilte andre faser seg ut fra hovedfasen i adskilte korn. Tynnfilmsyntese av halv-Heusler ble forsøkt. Ti, Ni og Sn ble magnetronsputret på SiO₂/Si-substrat for å lage tynnfilmer av samme fase som i bulk. De ulike grunnstoffene har forskjellige egenskaper ved deponering. Vi fant at det var vanskelig å finne raten de sputret med. Ti hadde en lav rate på 0,01 Å/s, mens Sn hadde opp mot 0.05 Å/s. Filmer med riktig forhold mellom grunnstoffene ble samdeponert og varmebehandlet sammen med Zr ved 500 °C. De varmehandlede tynnfilmene ga ikke en enkelt fase, de dannet øyer med forskjellig sammensetning. Noen tynnfilmer opplevde også oksidering på grunn at oksygen var i ampullene under varmebehandlingen.

Innholdsfortegnelse

Liste over utvalgte symboler	I
Liste over bilder og tabeller	III
1 Introduksjon	1
1.1 Halv-Heulser.....	1
1.1.1 Seebeckeffekt	2
1.1.2 Generell teori om halv-Heuslere	3
2 Eksperimentelle metoder.....	5
2.1 Lysbuesmelting.....	5
2.2 Sputring	5
2.2.1 Sputring-geometri.....	6
2.2.2 Magnetron	10
2.2.3 Likestrøm - DC Sputring.....	11
2.2.4 Vekselstrøm - RF Sputring.....	13
2.2.5 Tynnfilmmåling.....	15
2.3 Karakteriseringsmetoder.....	17
2.3.1 Lysmikroskopi.....	17
2.4 SEM - Skanning elektronmikroskop	19
2.4.1 Elektroner i SEM.....	19
2.4.2 Energi-dispersiv røntgenspektroskopi.....	20
2.5 TEM – Transmisjons elektronmikroskop.....	22
2.5.1 TEM	23
2.5.2 Transmisjons elektronmikroskopet	24
2.5.3 Interaksjon mellom elektroner og materie	27
2.5.4 ALCHEMI.....	28
2.5.5 Krystaller og diffraksjon	29
2.5.6 Strukturfaktoren	30
2.5.7 Krystallsymmetri.....	32
2.6 XRD - Røtgendiffraksjon	33
2.7 XRR - Røntgenreflektometri	34
3 Eksperimentelt.....	36
3.1.1 Fasediagram	36

3.2	Bulk syntese.....	37
3.2.1	Lysbuesmelting	39
3.3	Bulk karakterisering	41
3.3.1	Optisk mikroskop	41
3.3.2	Skanning elektronmikroskop.....	41
3.3.3	Røntgendiffraksjon.....	42
3.4	Tynnfilm syntese	44
3.4.1	Sputring	44
3.4.2	Varmebehandling - tynnfilm	46
3.4.3	Prøvepreparering av tynnfilm til TEM.....	47
3.5	Tynnfilm karakterisering	48
3.5.1	TEM	48
3.5.2	XRR.....	52
4	Resultater og Diskusjon	54
4.2	OM – Optisk mikroskop	54
4.3	SEM – Skanning elektronmikroskop.....	56
4.3.1	ZrNiSn.....	56
4.3.2	TiNiSn	57
4.3.3	(Ti _{0,5} Zr _{0,5})NiSn	60
4.4	TEM – Transmisjons elektronmikroskop.....	63
4.4.1	TEM av ZrNiSn.....	63
4.4.2	TEM av TiNiSn.....	68
4.4.3	TEM av (Ti _{0,5} Zr _{0,5})NiSn.....	71
4.4.4	(Ti,Zr,Hf)NiSn i TEM.....	74
4.4.5	TEM av pulverprøve (Ti _{0,67} Zr _{0,25} Hf _{0,08})NiSn.....	79
4.5	XRD – Røntgendiffraksjon.....	81
4.6	Sputring	84
4.6.1	Sputrerprøver - Testsputring	84
4.7	Samdeponering	90
4.8	Varmebehandling av tynnfilmer.....	94
5	Diskusjon.....	101
5.1.1	Bulkprøver.....	101
5.1.2	Overstruktur	103

5.1.3	Tynnfilm.....	112
6	Konklusjon	113
6.1	Forslag til videre arbeid	114
	Appendiks B.....	115
1.1	Fasediagrammer.....	144
	Litteraturliste	156

Liste over utvalgte symboler

HH – Halv-Heulser.

TE – Termoelektrisk.

FCC – Flatesentrert kubisk.

BCC – Romsentrert kubisk.

TEM- Transmisjons elektronmikroskop.

ZT – Termoelektrisk effekt (Figure of merit).

Z – Atomnummer (antall protoner i nukleus).

k_B – Boltzmanns konstant.

PVD – Fysisk fordampnings deponering.

AC – Vekselstrøm

DC – Likestrøm

R – Rydberg konstanten.

RF – Radiofrekvens.

QC – Kvartskrystall.

λ – Bølgelengde (lambda).

SEM – Skanning elektronmikroskop.

EDS – Energi-dispersibel røntgenspektroskopi.

SE – Sekundærelektron.

BSE – Tilbakespredt elektron.

CXR – Karakteristisk røntgen.

WDX – Bølgelengde-dispersiv røntgendetektor.

EDX – Energi-dispersiv røntgendetektor.

WD – Arbeidsavstand.

Z – Atomnummer (antall protoner i kjerne).

E – Energi.

OM – Optisk mikroskop.

FEG – Feltemisjonskilde.

DP – Diffraksjonsmønster.

SAD – Selected area diffraction (utvalgt område diffraksjon).

$F(\Theta)$ – Strukturfaktor.

BF – Lysfelt.

DF – Mørkfelt.

nm – Nanometer (10^{-9} m).

Å – Ångstrøm (0,1 nm).

at.% – Atomprosent.

Atm – Atmosfærisk trykk.

XRR – Røntgenreflektometri.

eV – Elektronvolt.

Liste over bilder og tabeller

Fig. 1 Figur av enhetscelle av halv-Heulser. Her illustrert med ZrNiSn. [1]	1
Fig. 2. Hovedkombinasjonene av halv-Heusler-forbindelser. [3].....	2
Fig. 3 Skisse av TE apparat. [4]	3
Fig. 4. Lysbuesmelter på Kjeller er brukt i oppgaven for å lage bulkprøvene. Kammer av glasskuppel (t.v), gass- og vakuuminngang (t.h.).	5
Fig. 5. Overført energi mellom to partikler under sputring.	8
Fig. 6. Utbytte S som funksjon av energi E. [15].....	9
Fig. 7. Illustrasjon av Lorentzkraften på elektroner rundt en plan magnetron.....	11
Fig. 8. Argonplasma over magnetron. [19].....	12
Fig. 9. Paschen kurver for ulike gasser. [20]	13
Fig. 10. Deponerte (t.v.) og udeponerte (t.h.) kvartskrystallsensorer.	16
Fig. 11. Prinsippskisse av forstørrelse i et optisk mikroskop. [21].....	17
Fig. 12. Transmisjons lysmikroskop som viser lysgangen. [22].....	18
Fig. 13 T.v. emisjon av røntgenfotoner, t.h. emisjon av Auger elektroner. [24]	20
Fig. 14. Interaksvolumet til elektronstrålen. [21].....	21
Fig. 15. Illustrasjon av EDS-analyse. Identifisering, bakgrunnssubtraksjon, dekonvolering og kvantifisering. [26]	22
Fig. 16. Illustrasjon av Rayleigh kriteriet for bølger.	23
Fig. 17. Illustrasjon av elektromagnetisk linse. [27].....	25
Fig. 18. Diagram av JEOL 2000FX TE mikroskopet. [24].....	26
Fig. 19. Elektroninteraksjon med materie. [25]	27
Fig. 20. Spredning av elektroner i Cu (over) og i Au (under).[25].....	28
Tabell 1. Eksempler på valgreglene for utvalgte krystallstrukturer. F er strukturfaktor.	31
Fig. 21. Bravaisgitterliste. [25]	32
Fig. 22. Illustrasjon av Bragg refleksjon i planet. [24]	34
Fig. 23. Illustrasjon av XRR metode.....	34
Fig. 24. Spredningen for lavvinkel røntgen refleksjon. [32].....	35
Fig. 25. Reflektiviteten som en funksjon av spredningsvektoren. [32]	35
Fig. 26. Binært fasediagram av Sn og Ti. [33].....	36
Fig. 27. Vektstangregelen kan brukes for å beregne brøkdelen av komponenter i et gitt binært system. Her tegnet i et ternært fasediagram (t.v.).	37
Fig. 28. Til høyre er et fullt ternært fasediagram av Ti, Ni og Sn ved 497 °C. [34].....	37
Tabell 2. Bulkprøve vekt og molar masse.	38
Fig. 29. Lysbuesmelter (t.v.). Lysbuesmelter i bruk (tatt med kamerafilter) (t.h.).	40
Fig. 30. Tverrsnitt av støpt prøve med stereomikroskop. Med forstørret bilde av ZrNiSn prøve i grønn epoxy (t.h.).	41
Fig. 31. En illustrasjon av magnetron med darkspace shield.....	45
Fig. 32. H ₂ sveiseapparat.....	47
Fig. 33. Resultat fra standard spekter uten (t.v.) og med dekonvolering (t.h.).	50
Fig. 34. Standard spekter med dekonvolering.....	51

Fig. 35. TEM EDS spekter av Ni, Hf og Cu topp hvor Cu er fjernet fra kvantifisering uten at programmet har klart å dekomvolere, resulterer i et dårlig tilpasset spekter (i rosa).....	51
Fig. 36. Dekonvolert spekter av Hf og Cu topper (i rosa).	52
Fig. 37. Inhomogent område A, ZrNiSn. Område B fra ZrNiSn (t.h).	54
Fig. 38. Område D. Med inhomogene områder med en gylden stripe øverst fra ZrNiSn.	55
Fig. 39. OM bilde topp (t.v.) og bunn (t.h.) av TiNiSn.....	55
Fig. 40. OM bilde av $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{NiSn}$ i lysmikroskop.	55
Fig. 41. SEM BSE-bilde av ZrNiSn til venstre: område A er inhomogent med små sorte korn. Til høyre: område D er med 1:1:1 sammensetning.	56
Fig. 42. SEM BSE-bilde av område A-1 (t.v.), med område E, hovedmasse av ZrNiSn prøven.	56
Fig. 43. Område K. Zr-rik krystalitt (t.v.) i ZrNiSn.....	57
Fig. 44. Oversiktsbilde av toppen av bulkprøven av TiNiSn i SEM. Stripe av Ti-rikt fase i midten. Topologibilde (t.h.) viser oversiktsbilde av prøven (tatt med SE kontrast) i SEM.....	57
Fig. 45. Oversiktsbilde av midten av bulkprøven av TiNiSn i SEM. Karbonkontaminering til venstre (mørk) og porer ned langs midten. SEM bilde til høyre er Ti-rik område.	57
Fig. 46. EDS-kart1 av Ti-rik bånd i bulkprøve TiNiSn. Full kartlegging (t.v.) og filtrerte bilder for hvert grunnstoff (t.h.). Kartlegging av disse båndene viser at det er tilnærmet ren Ti fase (gul-Ti, blå-Ni og rød-Sn).....	58
Fig. 47. EDS-kart 2 av TiNiSn. Full kartlegging (t.v.) og filtrerte bilder for hvert grunnstoff (t.h.) (grønn-Ti, blå-Ni og rød-Sn).	58
Fig. 48. TiNiSn SEM kart 1. Mørke områder er Ti. A er Sn, B har en sammensetning nær Ti_2Sn_3 , C er Ti_6Sn_5 , D og E er Heulser faser.....	58
Fig. 49 TiNiSn SEM kart 2. med utsnitt (t.h.). F er Ti rik fase. G er Sn og H er Ni-rik heusler.	59
Fig. 50. TiNiSn SEM kart 3. Utsnitt (t.h.). Områdene kalt I har HH sammensetning. J har sammensetning nær Ti_6Sn_5 og K er Ni-rik Heusler.	59
Fig. 51. Område 2 SEM bilde av $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{NiSn}$ i SEM.	60
Fig. 52. Topologibilde med SE i SEM.	60
Fig. 53. EDS-kart 1 av dendritt. Full kartlegging (t.v.) og filtrerte bilder for hvert grunnstoff (t.h.).	60
Fig. 54. Bilde (Ti,Zr)NiSn kart 1 fra ESEM.	61
Tabell 3. Liste over punktanalyse resultater i (Ti,Zr)NiSn SEM kart 1.	61
Fig. 55. SEM kart 2 (Ti,Zr)NiSn utsnitt av midten av bulkprøven.....	62
Fig. 56. Dendrittvekst i bulkprøven av (Ti,Zr,Hf)NiSn.	62
Fig. 57. Bilde av dendritt 2.	63
Fig. 58. BF bilde i TEM av ZrNiSn.	70
Fig. 59. DF bilde av (020) refleks. Ned en høy soneakse [001].	63
Tabell 4. Reelle og resiproke gitteravstander i ZrNiSn.....	64
Fig. 60. Diffraksjon 1 Ned [104] tatt med TEM.....	65
Fig. 61 Diffraksjon 2, ned [102] av ZrNiSn med TEM.	65
Fig. 62 Diffraksjon 3, Ned [103] av ZrNiSn med TEM.	66
Fig. 63 Ioneetset kant av prøve, taggete effekt.	66

Fig. 64 Lysfeltsbilde i TEM får streker (t.v.). Mørkfeltsbilde områder i blått (midten), rødt er her områder som har samme krystallorientering (111) i illustrert med diffraksjonsbildet (t.h.) ned [111] soneaksen.	67
Fig. 65. STEM av korngrænse i ZrNiSn. Viser forurensinger av Mn i TEM.	67
Fig. 66. TEM bilde av TiNiSn. Bilde av TEM-prøven ved lav- (t.v.) og høy forstørrelse (t.h.).	68
Tabell 5. Titan-rik fase i TiNiSn.	68
Fig. 67. Ti rik fase i TEM av TiNiSn.	68
Fig. 68. DP 1 [100]. $D = 0.295 \text{ \AA}$ (t.v) fra TEM.	69
Fig. 69. DP 2 [103], vippet 19.3° , teoretisk til 18.4 grader.	69
Fig. 70. DP 3 [102] vippet 27.2 , teoretisk 26.7 grader. Tatt med TEM.	70
Fig. 71. DP 4 [101] vippet 45.8 grader, teoretisk vippet 45 grader. Tatt med TEM.	70
Fig. 72. Projisert bilde av diffraksjonsrefleksene i TiNiSn om vi vipper slik vi gjorde i TEM.	71
Fig. 73. Bilde av korn i pulverprøve av (Ti,Zr)NiSn.	72
Tabell 7. EDS analyse (Ti,Zr)NiSn med nominell sammensetning.	72
Fig. 74. Område med HH sammensetning i $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{NiSn}$	72
Fig. 75. DP 1 i $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{NiSn}$ ned: [111]. Tatt med TEM.	72
Fig. 76 DP 3 i $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{NiSn}$. Ned: [112].	73
Fig. 77 DP 4 i $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{NiSn}$. Ned: [225].	73
Fig. 78. Område med HH sammensetning.	
Fig. 79. Korn med Ni-rik Heulser	74
Tabell 8. TEM EDS analyse. Ti rik og Ni rik sammensetning.	74
Fig. 80. Diffraksjon 1 av (Ti,Zr,Hf)NiSn ned [100]. Den blir vippet om (220)/(2-2-0) refleksene i resiproke rom.	75
Fig. 81. Diffraksjon 2 av (Ti,Zr,Hf)NiSn ned [113]	75
Fig. 82. Diffraksjon 3 av (Ti,Zr,Hf)NiSn ned [112].	76
Fig. 83. Projisert bilde av diffraksjonsrefleksene i (Ti,Zr,Hf)NiSn	76
Fig. 84. Diffraksjon 2 ned [101] (110 ekvivalent).	77
Fig. 85. Diffraksjon 3 ned [212].	78
Fig. 86. Diffraksjon 4 ned [213]	78
Fig. 87. XRD av $(\text{Ti}_{0.67}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.08})\text{NiSn}$, varmebehandlet ved 850 C	79
Fig. 88. Diffraksjon 1 ned [111].	79
Fig. 89. Diffraksjon 2 ned [105].	79
Fig. 90. Diffraksjon 3 ned [315].	80
Fig. 91. Diffraksjon 4 ned [110].	80
Tabell 9. EDS analyse $(\text{Ti}_{0.67}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.08})\text{NiSn}$	80
Fig. 92. DF bilde av korngrænse av 110 ned 111 med diffraksjon i (Ti,Zr)NiSn.	80
Fig. 93. XRD data fra Pearson's Crystal Data [37] i blå sammenlignet med rådata fra ZrNiSn	81
Fig. 94. XRD av TiNiSn, (større bilde finnes i appendiks B).	82
Fig. 95. XRD av $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{NiSn}$ (rød topper Si standard). (større bilde finnes i appendiks B)	82

Fig. 96. XRD av (Ti,Zr,Hf)NiSn.....	83
Fig. 97. XRD av (Ti _{0,67} Zr _{0,25} Hf _{0,08})NiSn.....	84
Fig. 98. Silisium kuttet til bruk som sputringssubstrat.	84
Fig. 99. Ti sputrerrate mot trykk for ulik kraft (logaritmisk x-skala).	85
Fig. 100. Sn sputrerrate mot trykk for ulik kraft.	85
Fig. 101. Ni sputrerrate mot trykk for ulik kraft.	86
Fig. 102. TEM av testsputret film 3. Vippet i Si-soneakse til venstre og ned langs filmplanene til høyre.	86
Fig. 103. Ni K topp foran og Ti L filter bak (t.h.) fra testsputret film 3.	87
Fig. 104. Avhengig av hvilken vei man vipper så kan man lett måle feil tykkelse på filmen.	87
Fig. 105. Måler tykkelse av deponert film i test 7 med TEM.	87
Fig. 106. Målt tykkelse av deponert Ti film i TEM mot sensor tykkelse i sputrer.	88
Fig. 107. Målt rate av deponert Ti film i TEM mot sensor rate i sputrer.	88
Fig. 108. Målt tykkelse av deponert Sn film i TEM mot sensor tykkelse i sputrer.	88
Fig. 109. Målt rate av deponert Sn film i TEM mot sensor rate i sputrer.	89
Fig. 110. Målt tykkelse av deponert Ni film i TEM mot sensor tykkelse i sputrer.	89
Fig. 111. Målt rate av deponert Ni film i TEM mot sensor rate i sputrer.	89
Fig. 112. GIXRD av tynnfilm 13. Intensitet mot 2-theta.....	90
Tabell 10. d-verdier av tynnfilm 13 fra GIXRD.....	90
Fig. 113. XRD av tynnfilm 14 (t.v.). Tynnfilm 15 (t.h.). Ser bare Si-topper.....	91
Tabell 11. D-verdier av tynnfilm 14 og 15 fra XRD.....	91
Fig. 114. XRR av tynnfilm 13 Ti og Ni deponert på Sn. Blå linje er rådata, rød er tilpasset kurve. (Større bilde i appendiks B)	91
Fig. 115. XRR av tynnfilm 14 Sn og Ni deponert på Ti. Blå linje er rådata, rød er tilpasset kurve. (Større bilde i appendiks B)	92
Fig. 116. XRR av tynnfilm 15 Ti og Sn deponert på Ni. Blå linje er rådata, rød er tilpasset kurve. (Større bilde i appendiks B)	92
Tabell 13. Nødvendig trykk i ampuller for varmebehandling.	93
Fig. 117. Zr spon viste innhold av oksygen. Ru side (t.v.), stripet side (t.h.).	94
Fig. 118. EDS-kart av varmebehandlet Zr-spon viste innhold av oksygen	94
Tabell 14. Behandlet Zr-spon fra varmebehandling av tynnfilm.	94
Fig. 119. STEM bilde korn i tynnfilm 13 (t.v). SiO ₂ grensesnitt (t.h.). Filtrete EDS bilder (under).	95
Fig. 120. Linjeskann med STEM EDS av tynnfilm 13 viser den prosentvise fordelingen av ulike grunnstoffer etter varmebehandling.	96
Tabell 15. Innhold av grunnstoffer i tynnfilm 13 etter varmebehandling.	96
Fig. 121. STEM-bilde av tynnfilm 15 etter varmebehandling.	97
Fig. 122. Filtret STEM-bilde av tynnfilm 15 etter varmebehandling.....	97
Fig. 123. STEM EDS av korn i tynnfilm 15. Komponentene har skilt seg og Ti befinner seg i oksidlaget.	97
Fig. 124. TEM bilde tynnfilm 15 Ti-Ni-Sn partikler.	98
Fig. 125. Diffraksjon av partikkel viser krystallinitet ned [110] (t.v.).....	98
Fig. 126. STEM-bilde av tynnfilm 15. Filtret EDS-bilde til høyre.	99

Fig. 127. EDS spekter av tynnfilm 15.....	99
Tabell 16. Resultat EDS analyse av tynnfilm 15.....	100
Fig. 128. I en kubisk sett ned [2-1-1] (t.v). I en heksagonal beskrivelse av HH ned [110] ...	103
Fig. 129. Til venstre en kubisk enhetscelle. Til høyre en heksagonal enhetscelle.....	104
Fig 130. Romboedrisk enhetscelle av halv-Heulser.....	104
Fig. 131. Simulert bilde av kubisk diffraksjonsmønster ned [111] (t.v.) og heksagonal ned [001] (t.h.).	105
Fig. 132. Simulert bilde av kubisk [211] (t.v) og heksagonal [210] (t.h.).	106
Fig. 133. Heksagonal gittercelle vil gi samme diffraksjon og samme orientering ned [110].	106
Fig. 134. TiNiSn med heksagonal gittercelle ser man rene lag med atomer i de tre posisjonene A, B og C (t.v.).	106
Fig. 135. TiNiSn med heksagonal celle. Ned [-216].	107
Fig. 136. Observerer at overstrukturen kan simuleres langs (111) ned [110], med lagvis Ti-Ti-Ag i en heksagonal celle.....	108
Fig. 137. Diffraksjon 2 ned [101] _{kubisk}	108
Fig. 138. Diffraksjon 3 ned [112] _{kubisk}	109
Fig. 139. Diffraksjon 4 ned [213] _{kubisk}	109
Fig. 140. Overstrukturen kan simuleres langs to diagonaler (111).	110
Fig. 141. Ser ned [001] av heksagonal AgNiSn med forflyttet Ni-lag.	111
Fig. 142. Ser ned [110] av heksagonal AgNiSn med forflyttet Ni-lag	111
Fig. 143 Data fra Pearson's Crystal Data i blå sammenlignet med rådata fra ZrNiSn.	115
Tabell 17. Data fra ZrNiSn. D-verdier for ulike krystallplan.	116
Fig. 144 XRD av TiNiSn, med d verdier.	117
Tabell 18. Data fra TiNiSn. D-verdier for ulike krystallplan.	118
Fig. 145. XRD av (Ti _{0,5} Zr _{0,5})NiSn.	119
Tabell 19. Data fra (Ti _{0,5} Zr _{0,5})NiSn.	120
Fig. 146. Ny XRD av (Ti _{0,5} Zr _{0,5})NiSn	121
Fig. 147. XRD av (Ti,Zr,Hf)NiSn.....	122
Tabell 20. Data fra (Ti,Zr,Hf)NiSn. D-verdier for ulike krystallplan.	123
Fig. 148. XRD av (Ti _{0,67} Zr _{0,25} Hf _{0,08})NiSn.....	124
Tabell 21. Data fra (Ti _{0,67} Zr _{0,25} Hf _{0,08})NiSn.D-verdier for ulike krystallplan.	125
Fig. 149. XRD av (Ti _{0,67} Zr _{0,25} Hf _{0,08})NiSn, varmebehandlet ved 850 C.....	126
Tabell 22. Data fra (Ti _{0,67} Zr _{0,25} Hf _{0,08})NiSn varmebehandlet ved 850 C.....	127
Fig. 150. XRD ZrNiSn. Data fra Pearson's Crystal Data [37].....	128
Tabell 23. Data fra Pearson Crystal Data av ZrNiSn.	129
Fig. 151. Data fra Pearson Crystal Data av TiNiSn.	130
Tabell 24. Data fra Pearson Crystal Data av TiNiSn.....	131
Fig. 152 XRD Data fra Pearson Crystal Data av HfNiSn.	132
Tabell 25. Data fra Pearson Crystal Data av HfNiSn.	133
Fig. 153. Kalkulert XRD diffraktogram av Titan <i>P</i> ₆₃ / <i>mmc</i> (194).	134
Tabell 26. Tabulerte d verdier for Titan <i>P</i> ₆₃ / <i>mmc</i> (194).	135
Fig. 154 Kalkulert XRD diffraktogram av Ni XRD av Ni cF ₄ , 225.....	136
Tabell 27. Liste over kjente d-verdier Ni.	136

Fig. 155. Kalkulert XRD diffraktogramm av Sn.	137
Tabell 28. Liste over kjente d-verdier for Sn.....	138
Fig. 156. HRTEM bilde av korn med overstruktur i (Ti,Zr,Hf)NiSn	139
Tabell 29. Beregning av antall mol reaktanter og nødvendig vakuum i ampuller. U.....	140
Fig. 157. XRR av tynnfilm 13 Ni-Ti deponert på Sn med SiO ₂ /Si substrat.	141
Fig. 158. XRR av tynnfilm 14 Sn-Ni deponert på Ti.....	142
Fig. 159. XRR av tynnfilm 15 Ti-Sn deponert på Ni.....	143

1 Introduksjon

1.1 Halv-Heulser

En type termoelektrisk (TE) materiale kalles halv-Heuslere. Denne gruppen materialer har tre posisjoner i enhetscellen med strukturformel av typen ABC. Strukturen kan beskrives som NaCl-type struktur satt sammen av tre posisjoner for atomene A, B og C. Hvor B fyller halvparten av tetraederhullene. Eller som en ZnS-type (zinc blende) struktur, der C fyller alle oktaederhullene. Her finnes det mange ulike typer kombinasjoner av grunnstoffer som kan danne en halv-Heusler struktur.

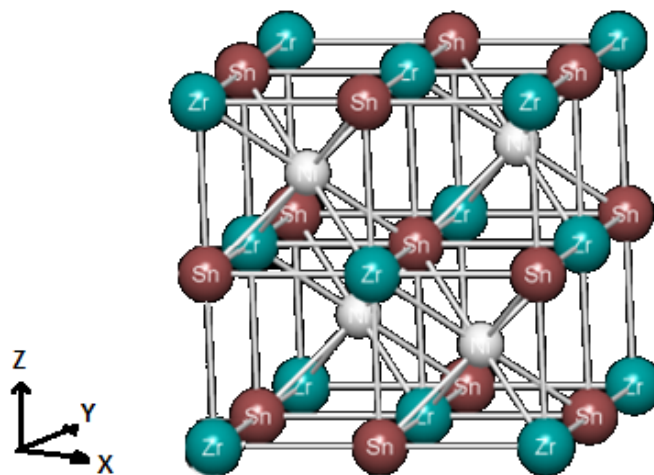


Fig. 1 Figur av enhetscelle av halv-Heulser. Her illustret med ZrNiSn. Den er en kubisk flatesentrert struktur med romgruppe F-43m (nummer 216). [1]

Hovedsakelig er A fra gruppe 3 til 6 innskuddsmetallene, B er et innskuddsmetall i gruppe 7 til 11, mens C er som regel et metall eller halvmetall til høyre i periode tabellen [2]. En beslektet gruppe intermetalliske faser er Heusler-legeringer. Disse har formelen AB_2C . Med utgangspunkt i beskrivelsen, hvor A og C danner en NaCl-type struktur, vil alle tetraederhullene være fylt i en Heusler-legering. Fasen som er i fokus på i denne oppgaven har bare fylt halvparten av tetraederhullene i B-posisjon i strukturen og kalles derfor halv-Heuslere

ABC halv-Heulser forbindelser

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89			Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Fig. 2. Hovedkombinasjonene av halv-Heusler-forbindelser. [3]

1.1.1 Seebeckeffekt

Evnen til å konvertere varme til elektrisitet kalles Seebeckeffekten. Her vil en temperaturgradient ∇T generere et elektrisk potensial ε . Dette er karakterisert med Seebeckkoeffisienten S definert som

$$S = \frac{\varepsilon}{\nabla T} \quad (1.1)$$

Eller som det elektrostatiske potensialet over materialet med en temperaturskjell ΔT hvor

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T}. \quad (1.2)$$

Seebeckkoeffisienten kan være enten negativ eller positiv avhengig av fortegnet til spenningen. For rene metaller er den som regel en funksjon av temperaturen. For halvledere er den også avhengig av konsentrasjonen av dopingatomer.

En annen måte å forklare Seebeckeffekten på er at ved oppvarming av et område med ladningsbærere, det vil si elektroner og hull, vil det få dem til å til å drive til en kaldere region. Dette fører til at ladningsbærerne blir tilført kinetisk energi som får dem til å vibrere. Når den kinetiske energien er høyere enn potensialet, kan de forlate gitteret de sitter i og ha en sjanse for å danne en punktladning. Dette gir opphav til et elektrisk felt som vil rette seg slik at den den står imot den lokale ladningen som følge av økt temperatur.

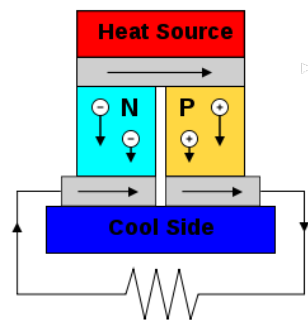


Fig. 3 Skisse av TE apparat. Temperaturgradient driver landingsbærene fra varm til kald side. [4]

Seebeckeffekten er vanligvis summert som et nummer, et tall på hvor god et TE-materiale kan være. Dette tallet kalles godhetsfaktoren (figure of merit).

TE-elementer som genererer elektrisitet vil ha en effektivitet gitt av n :

$$n = \frac{\text{energi ut}}{\text{energi absorbert}} \quad (1.3)$$

Deres termoelektriske effekt kan derfor relateres til:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\lambda} \quad (1.4)$$

Dette avhenger av Seebeck-koeffisienten S , termisk ledningsevne λ , elektrisk ledningsevne σ og temperaturen T . [5]

1.1.2 Generell teori om halv-Heuslere

Mange halv-Heuslere har en høy Seebeckkoeffisient som gjør at de er blant de mest lovende grupper materialer for termoelektrisk energikonverteringer. [3, 6]

Måten atomene i halv-Heuslere (HH) er arrangert på gjør at de sammen danner en topologisk halvleder. Når denne typen materialer utsettes for en varmegradiert er bulk materialet fremdeles en halvleder, men overflateelektroner kan forflytte seg og lede strøm som et metall. ANiSn strukturen har en smalt båndgap ved Fermi nivået i størrelsesorden 0,1-0,2 eV, som gjør at de får en relativt lav resistivitet. [7-9] Dette gjør dem til aktuelle materialer for termoelektriske (TE) applikasjoner. [10-12] Hovedproblemet for slike materialer er deres relativt høye termiske ledningsevne (10 W/mK). Dette kan reduseres ved å introdusere uorden

i A-posisjonen i gitteret, for på den måten å redusere den termiske ledningsevnen. Her er A lik Ti, Zr og Hf alene eller sammen, men hvor summen av atomene på A-posisjonen blir 1.

2 Eksperimentelle metoder

2.1 Lysbuesmelting

Til å lage disse TE-materialene trenger man en god måte å syntetisere dem på.

Lysbuesmelting er en høyeffekts sveisemetode hvor sveisemålet bombarderes med en konsentrert stråle av elektroner med en effekttetthet opp til 10^7 W/cm^2 . Dette er høyere enn noen annen kjent sveisemetode inkludert lasersveising. [9] Den tyske fysikeren Karl-Heinz Steigerwald og den amerikanske oppfinneren James T. Russell er begge kreditert for å ha utviklet den første praktiske lysbuesmeltemaskinen i 1958. [13] En fordel med lysbuesmelting (elektronbeam welding, eller EBW) er at man kan sveise forskjellige typer materialer til hverandre. Andre anvendelser inkluderer å sveise tykke mot tynne komponenter og å sveise ferdigmaskinerte og varmebehandlede komponenter. [9] I denne oppgaven er lysbuesmelting brukt som metode for å smelte prøvene på grunn av høye smeltepunkter i reagensene.

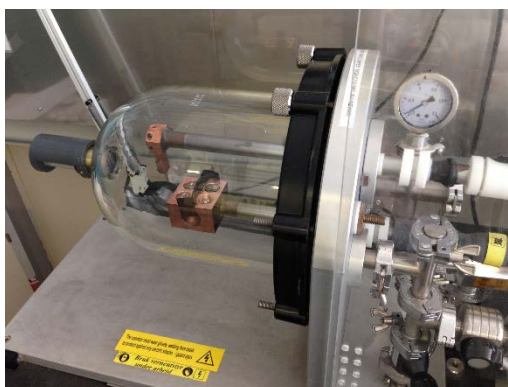


Fig. 4. Lysbuesmelter på Kjeller er brukt i oppgaven for å lage bulkprøvene. Kammer av glasskuppel (t.v), gass- og vakuuminnngang (t.h.).

2.2 Sputring

Sputring er en tynnfilmteknikk som gir mange muligheter til å deponere mange typer materialer. Man kan benytte rene grunnstoffer som sputtermål og man kan beregne deponeringsraten med god sikkerhet, ned til $0,01 \text{ nm/s}$, samt deponere filmer med spesifikk tykkelse med god presisjon, ned til $2\text{-}3 \text{ nm}$.

Ordet sputre kan dateres tilbake til 1590-tallet i Holland. Hvor ordet *sputteren* betyr å spytte eller sprøyte ut med eksplosiv lyd. [14] Sputring er en prosess som forekommer når et fast

material bombarderes av partikler og har disse nok energi, kan de slå løs atomer eller molekyler fra materialets overflate (dette blir også kalt tilbake-sputring). [15] Dette involverer en fysisk fordampning (det vil si uten oppvarming) av atomer på overflaten ved at momentet til energetiske partikler overføres. Dette involverer vanligvis partikler eller gass akselerert i et elektrisk felt. Det finnes mange forskjellige sputringsystemer og oppsett, fra de enkleste DC (likestrøms) diode-systemer til multitarget RF (radiofrekvens) magnetronsputring.

Historie magnetronsputring

Siden 1935, da Penning studerte lavtrykkssputring ved å bruke et transvers magnetfelt på et likestrøms utladningsrør, har lavvakuumssputring blitt en vanlig teknikk for tynnfilmproduksjon. I dag finnes mange andre teknikker som benytter det samme prinsippet. Han fant ut at hvis man inkorporerer et magnetfelt på et elektriskfelt mellom en anode og katode kan gasstrykket under sputring reduseres med størrelsesorden ti. [15] Det var først i 1965 når Peter J. Clarke videreutviklet Pennings prinsipper, at PVD (fysisk fordampnings deponering) ble kommersialisert. Han oppfant det første automatiserte systemet som vakuumdeponerte metall på wafere. Dette ble kalt «C-to-C Coater» (kassett til kassett deponering). [16] Den plane magnetronen som brukes i dag ble utviklet like etter av John S. Chapin i 1974.

2.2.1 Sputring-geometri

Deponering av tynnfilm involverer at atomer eller molekyler slås løs og effektivt sett blir fordampet. Den enkleste måten å modellere dette på er ved bruk av «punktkilde». I det tilfellet vil nøytrale partikler fra en tenkt kilde stamme fra en uendelig liten område dA_e av en sfærisk kilde, med areal A_e , samt uniform ha fordampningsrate. Partikkelmassen M_e kan bli gitt som integralet av dA_e og raten Γ_e .

$$M_e = \int_0^t \int_{A_e} \Gamma_e dA_e dt \quad (2.1)$$

Siden arealet A_e er projisert med en vinkel $\cos(\theta)$ på et tenkt substrat vil en viss mengde M_s lande på substratet med areal dA_s slik at

$$\frac{dM_s}{dA_s} = M_e * \frac{\cos(\theta)}{4\pi r^2} \quad (2.2)$$

Dermed vil flyten av sputrede partikler følge cosinusfordelingsloven. [17]

$$\frac{dM_s}{dA_s} = M_e * \frac{\cos(\varphi)\cos(\theta)}{\pi r^2} \quad (2.3)$$

Midlere fri veilengde

For å velge det riktige sputringmediet bør komponentene som skal deponeres kunne bevege seg gjennom plasma og frem til substratet. Atomene vil enten være negative, positive eller nøytrale. De fleste sputrede atomer vil være nøytrale når de går igjennom en plasma [15].

Disse har en sannsynlighet for å kollidere med andre atomer og gassmolekyler gitt som

$$\lambda_1 = \frac{C_1}{v_{12}} \quad (2.4)$$

Hvor C_1 er gjennomsnittshastighet til det sputrede atomet og v_{12} er gjennomsnittlige kollisjonsfrekvensen. Siden C_1 er mye større enn v_{12} , kan v_{12} skrives som:

$$v_{12} = \pi(r_1+r_2)^2 C_1 n_2 \quad (2.5)$$

Hvor r_1 og r_2 er henholdsvis atomradiusen av sputrede atomene og gassmolekylene og n_2 er tettheten til gassen. Da kan ligningen skrives som.

$$\lambda_1 = \frac{1}{\pi(r_1+r_2)^2 n_2} \quad (2.6)$$

I dette eksperimentet er det brukt argongass som sputringmedium og blant annet nikkel som mål. Her er atomradiusen $r_{Ar} = 1.06 \text{ \AA}$, $r_{Ni} = 1,35 \text{ \AA}$ og trykket er 1,3 Pa. Antall argon-ioner i eksperimentet er $n_{Ar} = 39,948 \frac{g}{mol} \times \frac{1,3 Pa}{R} \times 300 K = 0,0213 \frac{g}{L} = 2130,1 \frac{g}{m^3}$. Dette kan vi sette inn i ligningen som gir oss en midlere fri veilengde for nikkel i argon (λ_{Ni}) på $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$.

Kollisjonseffekt

Når overflaten på målmaterialet blir bombardert av partikler har disse partiklene en sjanse for å fysisk penetrere den sputrede overflaten. Mange av de akselererte partiklene/ionene kan penetrere overflaten, men kollisjonen kan i tillegg ha en effekt på omgivelsene rundt og danne en kaskade av kollisjoner som kan føre til at overflateatomer blir slått ut (sputret).

Mesteparten av den overførte energien (~95 % [18]) blir til varme nær overflaten, noen ioner

blir reflektert som nøytrale høyenergipartikler og noen kan bli implantert i den sputrede overflaten.

Massen til atomene som bombarderer overflaten er også viktig i forhold til hvor mye energi og moment om overføres til de sputrede atomene. En enkel modell hvor energien E_t blir overført mellom to sfærer kan det anslås at

$$\frac{E_t}{E_i} = \frac{M_t M_i \cos^2 \theta}{(M_t + M_i)} \quad (2.7)$$

Hvor E er energien, M er massen, i er innkommende partikkel, t er mål partikkelen (target) og θ er vinkelen mellom to massesentre.

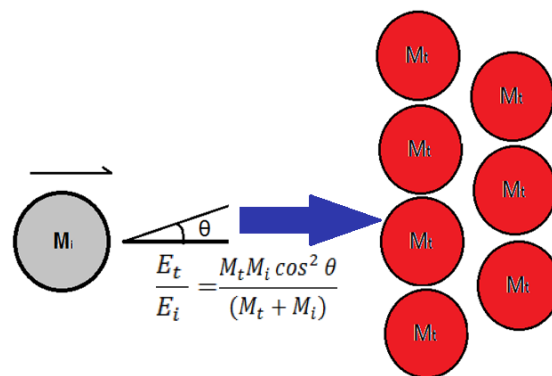


Fig. 5. Overført energi mellom to partikler under sputring.

Den maksimale energien blir overført ved null grader ($\cos(\theta) = 1$) og $M_t = M_i$. Dette sier at i tillegg til vinkelen på magnetronene (se cosinusfordelingslov) vil lik masse mellom sputrermassen (gassen) og målatomene gi et høyere utbytte [18]. Det vil si at gasser med lave atomnummer, som nitrogen ($Z=14$), egner seg best til å sputre lette atomer, mens krypton ($Z=84$) og xenon ($Z=131$) er bedre for tyngre atomer.

Utbytte

En faktor som er mye brukt i fysisk sputring er dets utbytte. Sputringutbytte er forholdet mellom antall atomer sent utfra target mot antall innkommende ioner/partikler. Siden bombardement av en overflate har mange effekter er også utbytte varierende, men er som regel mindre enn én for energier over noen hundre volt. Dette gjør den mindre energieffektiv enn termisk fordampning.

Ioneenergi

Ioneenergien er en sentral faktor for hvor stort sputringutbyttet S er. Det typiske utbyttet vil ha en grenseverdi for lave energier og har et maksimum hvor utbyttet det flater ut i høyenergi-regionen.

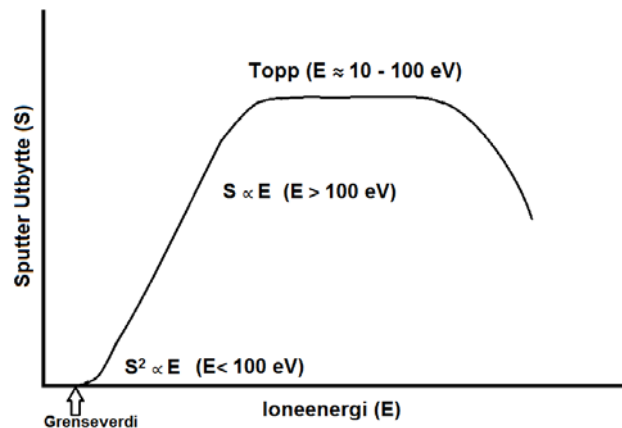


Fig. 6. Utbytte S som funksjon av energi E . [15]

For lave ioneenergi er utbyttet er lavt, i størrelsesorden 10^{-5} til 10^{-6} atom/ion. Det kan vises at utbyttet er bedre for systemer med lik ion-mål masse. Dette kommer av dens ballistiske oppførsel. [15] Grenseenergien (E_{th}) ved høy ioneenergi er mye høyere enn materialets sublimeringenergi (U), hvor E_{th}/U for Ar^+ på $Sn > 10$ og for $Ti > 5$. Dette er fordi atomene blir sputret direkte.

For lavere energier kan det vises at flere sputringkollisjoner observeres og mer av ionenes energi går til andre prosesser som for eksempel varme. Ved høye ioneenergier (> 100 eV) penetrerer ionene dypere inn i materialet og utbytte er ikke lengre dominert av overflatespredning, men ioner som spres og sputrer lengre inn i målmaterialet.

Bruker utbyttet $U = 10^5 \frac{W}{AIt}$, hvor W er vekttap av målmateriale, A er atomnummer til materialet, I ionestrømmen og t sputringtiden.

Typisk U for Sn blir:

$$U = \frac{10^5 * 2,5 * 10^{-5} g}{50 * 0,8 A * 84 min} = 1,2 * 10^{-5} g/ZAs \quad (2.8)$$

Mens for Ti får

$$U = \frac{10^5 \cdot 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ g}}{22 \cdot 0,8 \text{ A} \cdot 84 \text{ min}} = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ g/ZAs} \quad (2.9)$$

Ved ionebombardement forlater nøytrale atomer målmaterialet med varierende kinetisk energi 3-10 eV. Noen ioner kan bli nøytrale og bli sputret tilbake til katoden og jo høyere massen til målmateriale er desto mer sannsynlig er dette [17]. Ionene vil hovedsakelig treffe målmaterialet, med energi som varierer med potensialet. Disse vil sputre atomene og danne en film så lenge flere atomer deponeres enn sputres vekk fra substratet.

2.2.2 Magnetron

Det er mange fordeler ved å jobbe ved lavt trykk. Ved typisk noen Pascal kan de sputrede atomene (fra target) fly fra katode til anode uhindret, det vil si ballistisk måte, siden det er færre gassmolekyler i kammeret. Fordi kollisjoner, spredning og gassfase reaksjoner unngås slik som ved høyt trykk, vil fluksen av sputrer-atomer være høyere.

Inne i magnetronene er det permanente magneter som setter opp et magnetfelt parallelt med z-aksen i det elektriske feltet. Effekten av dette er at elektronene som eksiteres radielt fra katoden blir fanget av anode-katode potensialet, denne trekker den mot måldiskene kalt «target» og hvor magnetfeltet fanger dem. Sammen danner de lukkede orbitaler som kan bli beskrevet av Lorentz-kraft geometrien. Denne er definert som;

$$\vec{F} = q\vec{E} + (\vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.10)$$

Hvor \vec{F} er Lorentzkraften på ladede partikler, q er partikkelens ladning, \vec{E} er elektriske feltet \vec{v} er partikkelens hastighet og \vec{B} er magnetfeltstyrken.

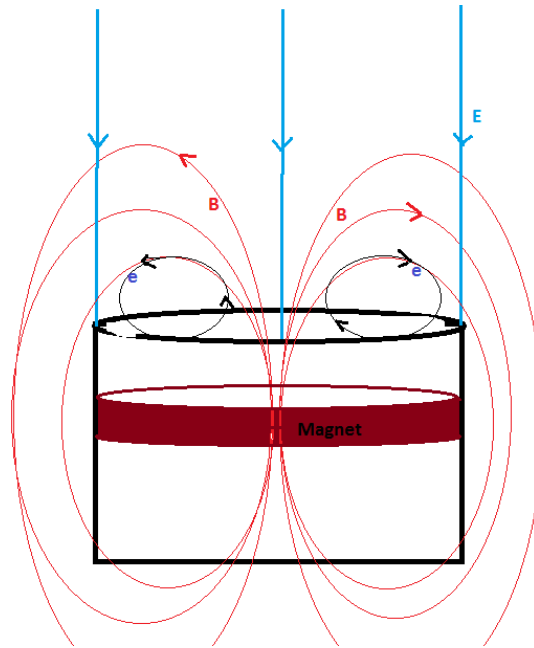


Fig. 7. Illustrasjon av Lorentzkraften på elektroner rundt en plan magnetron.

I prinsippet tillater dette at tettere plasma blir generert nær katoden ved lavere tykk. Magnetronsputring kan ofte dra mer strøm med samme spenning, enn uten magnetron.

For å sette opp et elektrisk felt trenger man et elektrisk potensial. I sputring genereres dette ved å sette opp en ytre spenning. Det er to hovedtyper, likestrøm (DC) og vekselstrøm (AC).

2.2.3 Likestrøm - DC Sputring

Likestrøm (direct current) brukes ofte til sputring. I DC sputring, også kalt diode eller katode sputring, setter en opp et elektrisk felt mellom målmaterialet og substrat, som her er henholdsvis katode og anode. Elektronene føler en spenning og dras fra anoden mot katoden (target). Her rekombinerer de med positive ioner i plasmaet og som deretter kan treffe målmaterialet og sputre den. Dette krever at målmateriale leder strøm for å opprettholde en konstant strøm mellom anode-katode.

I DC sputring vil raten hovedsakelig avhenge av trykk og strøm. Ved lavt trykk er den relative ionetettheten rundt katoden lav (mindre lokalisert). Ionene er da generert lengre vekk fra målmaterialet (katoden) fordi elektronene har lengre midlere fri veilengde i plasmaet. Da er sannsynligheten for at energien i sputrede atomene går tapt i kollisjoner med hverandre høy. Det betyr at elektronenes midlere frie veilengde er stor og at det er flere elektroner ved anoden enn det som generes av sekundær-elektroner fra ionekollisjoner (plasma) ved katoden.

Ionisasjonseffektiviteten er da lav og ved gasstrykk under i ca. 0,1-1 Pa vil plasmaet slukke. [17]



Fig. 8. Argonplasma over magnetron. [19]

Paschens kurve

En av grunnene til disse fordelaktige effektene kan beskrives med Paschen teori, bedre kjent som Paschens kurve. Denne beskriver hvordan den teoretiske likestrømspenningen V_B , oppfører seg mot Pd (trykk-avstand). Den sier at spenningen vil ha et sammenbrudd om Pd er for lite ved lav spenning, eller for stor ved høy spenning. Eller mer relevant i mitt oppsett, den kan fortelle hva den minimale V_B kan være ved et gitt trykk og avstand, kalt «breakdown voltage». [17]

Ligningen kan beskrives som

$$V_B = \frac{Bpd}{\ln(Apd) - \ln \left[\ln \left(1 + \frac{1}{\gamma_{sc}} \right) \right]} \quad (2.11)$$

Hvor V_B er minimale spenningen, P er trykk i atm eller bar og d er anode/katode avstanden i meter. A og B er konstanter som avhenger av typen plasmagass tatt i bruk og γ er ionisasjonssannsynligheten.

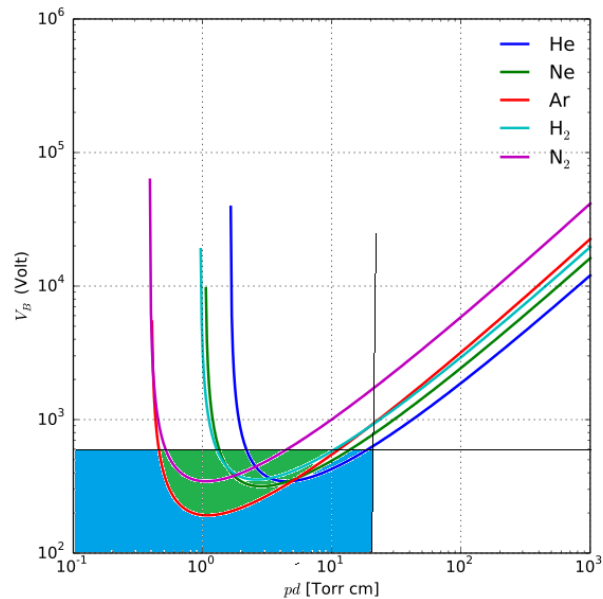


Fig. 9. Paschen kurver for ulike gasser, våre parametere i blått, hvor vi vil være inne i det grønne området. [20]

Grafen av denne ligningen er Paschen kurve. Setter man den deriverte lik null, kan den minimale bli spenning funnet. Den er gitt som

$$pd = e^{1-b} \quad (2.12)$$

For argon, ved minste spenning 137 V, er minimum avstanden 12 μm .

2.2.4 Vekselstrøm - RF Sputring

Bruk av vekselstrøm til sputring kan være mer komplisert enn DC (likestrøm). Her alternerer potensialet med en gitt frekvens. Ofte brukes en vekselstrøm med frekvens på 13,56 MHz. Dette kalles gjerne radiofrekvens-sputring.

Hovedfordelene med RF-sputring er at dette lar oss ta i bruk andre materialer enn metaller. Om man for eksempel ønsker å deponere en film av et isolerende material som silisium med en tykkelse d lik 0,1 cm, samt bruke konvensjonell DC sputring, vil ikke det fungere.

En vanlig silisiumplate har en resistivitet $\rho = 10^{16} \text{ ohm-cm}$. Ohms lov gir oss at $I = V/\Omega$. For å kunne trekke cirka 1 mA/cm^2 gjennom den må den ha en spenning på $V = \rho Id = 10^{12} \text{ volt}$, som er alt for mye for å opprettholde en stabil strøm med konvensjonell DC strømforsyning. [17]

Dette kan en omgå hvis man i stedet tar i bruk vekselstrøm. Halvledere og andre isolerende materialer yter en stor motstand mot et ytre elektrisk felt og ved DC-sputring vil det ytre elektriske feltet føre til at materialet i målskiven polariseres. Det gir den et indre elektrisk felt og som tilslutt leder elektroner. Denne polariseringen tar tid. I AC ved høy vekselspenning har den ikke tid til dette fordi spenningen skifter retting veldig hurtig (raskere desto høyere frekvensen er). Impedansen til slike isolerende materialer (dielektriske kapasitatorer) reduseres ved økende frekvenser. Derfor kan høyfrekvensplasma, generert av radiofrekvenser i vekselstrøm, sende strøm gjennom ikke-ledende materialer.

Temperaturendringer

Når sputrede atomer treffer substratet setter atomene seg på overflaten. Da går de fra å være en gass til å bli en fast fase. Denne faseovergangen kalles kondensasjon.

Når en kondenserer atomer fra gass- til fastfase frigjøres det varme, som forårsaker små temperaturendringer. Denne varmen kan spre seg og ha en effekt i det området av filmen som sputres. [17] Den maksimale termiske diffusjons avstanden ($r_{\text{Diffusjon}}$) for et deponert atom kan gis som:

$$r_{\text{Diffusjon}} = 0,4a_r\left(\frac{E}{E_s}\right)^{1/3} \quad (2.13)$$

Hvor E er overført energi, E_s aktiveringsenergien for overflate diffusjon og a_r er atomradiusen. Ved lave ionenergier er $E/E_s = 300$, som gir r lik $1.2a_r$ som er lite og vanlig diffusjon dominerer. Ved mye høyere energier kan alle atomene i det sputrede volumet bli satt i bevegelse kalt "kaskade effekt". Her opplever de et høyt trykk og temperatur som om det var en gassboble. Avdeponering (utskyttelse) av atomer fra overflaten kan være en effekt av dette. I tillegg kan det ha effekter som defektdannelse, ny gitterstruktur og stråleskader. [17]

Epitaksi

Måten strukturen i filmen gror eller endrer seg på grunn av vekst, kalles for epitaksi. Vi skiller mellom to hovedtyper epitaksi, homoepitaksi og heteroepitaksi. Forskjellen er i hvordan strukturen i epilaget (grensesjiktet) gror. Ved homoepitaksi er det samme materialet eller materialer med lik gitterparametere som er i kontakt. Dette gir filmen få defekter. Om materialene er forskjellige har de ofte ulike gitterstruktur og parametere. Er filmgitteret

mindre enn substratet må den strekkes for å gro og oppleve spenninger. Er den større enn substratet, eller ikke i stand til å tilpasse et nytt gitter på overflaten, vil det oppstå defekter som skrudislokasjoner og stablingsfeil av atomlag i gitteret.

loneeffekt på topografi

Sputring kan endre *topografi* på målskiven. Topografi er overflatestruktur og kan ha en effekt på tynnfilmvekst. I PVD prosesser som sputring kan det forekomme impregnering av partikler eller molekyler i substratet, fordi temperaturen er høy nok til at diffusjon skjer raskere. Et typisk adatom (adsorbert atom) vil ikke diffundere ved lave temperaturer og filmoverflaten vil være glatt. Filmoverflaten er som regel glatt og plan fordi en ofte bruker lave ioneenergier (1-10 eV) ved lavt trykk. I tillegg får man en ekstra utjevningseffekt av resputring. Det er sputring av overflateatomer (adatomer) fra nye energetiske ioner som gjør at mindre bundne atomer (på en topp, eller en kurve i planet) lettere sputres på nytt og deponeres ett nytt sted. Dette jevner ut filmoverflaten og gjør den plan. Selv om utjevning av filmen er dominerende, kan moderate- og høyenergetiske ioner gjøre tynnfilmen ru. Dette hender om ionene bombarderer filmen og gir den en ny topografi.

Når en gror slike filmer er det ofte observert at planavstandene øker under ionebombardement. Noe som kan tyde på en intern ekspansjon i filmen og at mikrosdestruksjon under deponering kan endre gitteravstander i filmen.

2.2.5 Tynnfilmmåling

Den vanligste teknikken for å måle filmtykkelse *in-situ* i PVD (fysisk fordamningsdeponering), slik som sputring er, ved bruk av kvartskrystaller. Her påvirker den massen til tynnfilmen og teknikken er også kalt kvartskrystall mikrobalanse.

Mikrovektdesign baserer seg på effekter som kvartskrystall fiberspiral, vridning (torsjon) av en ledning, eller refleksjon av en stråle, eller med kvartskrystall (QC) som er en elektromekanisk veiing av en deponert film.

Sputtermaskinen bruker kvartskrystaller montert på en sensor til å måle tykkelsen og bestemme raten filmene ble deponert med. En slik sensor fungerer som en oscillator, hvor krystallen har en egenfrekvens bestemt av dens størrelse. Dette overføres til mekanisk vibrasjon i det piezoelektriske materialet (her kvarts) som gjøres om til et elektrisk signal.

Kvartskrystaller fungerer ved at de er piezoelektriske og avgir en ladning når de er utsatt for ytre påvirkning, som ekstra masse eller kompresjon. Ideelle QC oscillatorer er en homogen elastisk plate som svinger ved en gitt frekvens, kalt resonans. Resonansen (den frekvensen den vibrerer med) avhenger av krystallens dimensjoner, elastiske modul og massetetthet. Det vil si at endrer man massen, endres frekvensen.



Fig. 10. Deponerte (t.v.) og udeponerte (t.h.) kvartskrystallsensorer.

Frekvensen er gitt som $f = v_q / 2d_q$, der v_q er den elastiske bølgehastigheten og d_q er krystallens tykkelse. Om en masse δm deponerer på krystall elektroden, endres tykkelsen med en gitt mengde $\delta d = \delta m / A\rho_f$, hvor A er areal og ρ_f filmtetthet. Frekvensendringen kan gis som

$$\Delta f = -f^2 \frac{\delta m}{CA\rho_f} \quad (2.14)$$

Hvor $C = 1/2v_q$ er definert som frekvenskonstanten og avhenger av hvordan krystallen er kuttet. Formelen er ikke absolutt og siden forskjeller er lettere å detektere enn absolutte størrelser, er det vanlig å måle frekvensendringen ved å trekke fra et referansesignal (dvs. udeponert krystall).

Om man deponerer en masse, forstyrres dette og krystallen vibrerer litt saktere. Dette reduserer frekvensen og endrer signalet. Om man så vet atommassen til grunnstoffene i materialet som blir deponert, kan man beregne den sputrede filmens tykkelse og dens rate (som derivert over tid).

En vanlig feilkilde i QC kan komme fra økt varme i deponeringskammeret, som følge av varmestråling fra ioner i plasmaet eller fra atomene som man sputrer og som genererer varme når de kondenserer. Når temperaturen øker noen få grader over referansen får man en frekvens skift på 10-100 Hz som er ekvivalent med en masse på 10^{-7} til 10^{-6} g/cm². Dette er vanligvis ikke noe problem om man avkjøler sensoren.

2.3 Karakteriseringsmetoder

2.3.1 Lysmikroskopi

Historie optisk mikroskopi

Oppfinnelsen av det optiske mikroskopet (OM) kan dateres tilbake til 1600-tallet. Noen vil kalle dette det sammensatte mikroskopet fordi oppfinnelsen av det enkle mikroskopet er mye eldre. Disse instrumentene var små kompakte rør og brukte polert glass som linser. I dag er mikroskopene mye mer avanserte, men baserer seg på de samme prinsippene.

Forstørrelsen i mikroskoper kan beregnes ved bruk av lineær optikk. Her vil en linse som konvergerer strålen ha en forstørrelse M , hvor M gis som:

$$M = \frac{v-f}{f} \quad (2.15)$$

Hvor v er avstanden mellom bildet og linsen, mens f er fokallengden til linsen. Lang avstand fra linsen og kort fokallengde i linsen gir høyere forstørrelse.

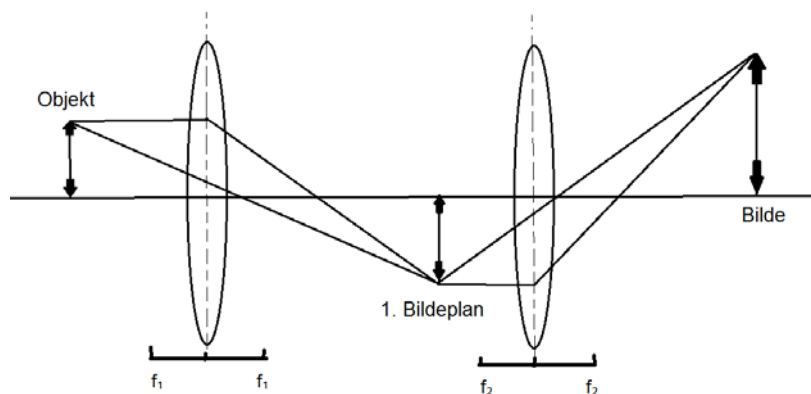


Fig. 11. Prinsippskisse av forstørrelse i et optisk mikroskop. [21]

Transmisjons lysmikroskopet

Den vanligste typen optisk mikroskop er transmisjons mikroskopet. Her ser man gjennom prøvene og observer fotonene som slipper igjennom den. Et transmisjonslysmikroskops viktigste deler er objektivet, okularet og belysningssystemet. Prøven vi ser på må være, i det minste delvis, gjennomsiktig for det gjennomfallende lyset.

Oppløsningen i OM er proporsjonal med lysets bølgelengde og inverst proporsjonal med den numeriske apertur. Kort bølgelengde og høy numerisk apertur gir dermed god oppløsning.

Den kan bli gitt som:

$$\delta = \frac{0,61\lambda}{NA} \quad (2.16)$$

Hvor λ er bølgelengden. NA er den numeriske aperturen og produktet av refraksjonsindeksen i mediet og β er halvvinkelen for bølgen i linse. Viser i figur 12 en illustrasjon av et transmisjons lysmikroskop.

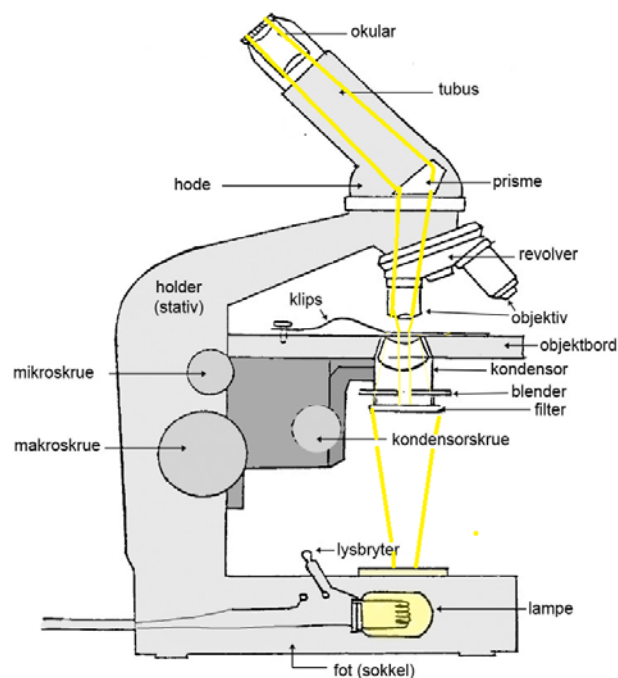


Fig. 12. Transmisjons lysmikroskop som viser lysgangen. Lyset dannes i lampen og går deretter gjennom de to linsene som utgjør belyningsystemet, henholdsvis filter og kondensator linsene. Prøven ligger på den horisontale platen rett under objektivet. Mellom objektivet og okularet sitter tubelinsen. En mindre blender vil minke den numeriske apertur. [22]

Refleksjonslysmikroskopet

Øynene våre ser ting fordi lyset fra en lyskilde reflekteres fra objektet og inn i øynene. En annen type det optiske refleksjonsmikroskopet imiterer dette. Denne typen mikroskop ble oppfunnet av Isaac Newton i 1668. [23]

Om mikroskopet har to okular kan strålen deles i to er det mulig for to separate lysstråler å gå fra prøven til hvert øye. Lysstrålene fokuserer på samme punkt på prøven, men ved noe

forskjellige vinkler. Dette kalles stereomikroskopet og lar en se på prøven i tre dimensjoner. Prinsippet etterligner måten øynene våre vanligvis oppfatter tredimensjonale objekter på.

2.4 SEM - Skanning elektronmikroskop

Historie

Det første fungerende skanning elektronmikroskopet ble oppfunnet av Manfred von Ardenne i 1937. Han brukte den både som mikroskop og for å demonstrere at en kunne bli kvitt kromatisk aberrasjon, som ellers var vanlig i elektronmikroskoper. Senere på 50- og 60-tallet ble høyoppløsningsmikroskopet utviklet ved Cambridge, som førte til at den første kommersielle skanning elektronmikroskop (SEM) -instrumentet kalt Sterioscan kom på markedet i 1965.

2.4.1 Elektroner i SEM

Det er to hovedtyper elektroner som gir kontrast i SEM-bilder sekundælektroner som gir topografikontrast og tilbakespredte elektroner som hovedsakelig gir sammensetningskontrast (z-kontrast).

Tilbakespredte elektroner (BSE) er elektroner som er elastisk spredt fra atomkjernene. Sekundær-elektroner dannes når et atom blir truffet av elektronstrålen. Den blir ionisert og det dannes en vakans i elektronskallet som avgir et sekundælektron. Skallet fylles raskt av et elektron i et elektronskall med høyere energi der denne energiforskjellen kan avgis som enten karakteristisk røntgenstråling eller som et Augerelektron. Sannsynligheten for å emitte karakteristiske røntgenfotoner (CXR) øker med Z, mens de aller letteste grunnstoffene i periodesystemet sender mest ut Augerelektroner. Energiovergangene er konstante for spesifikke overganger i ulike atomer. CXR kombineres ofte med et SE-bilde for å kartlegge sammensetningen av en materialoverflate.

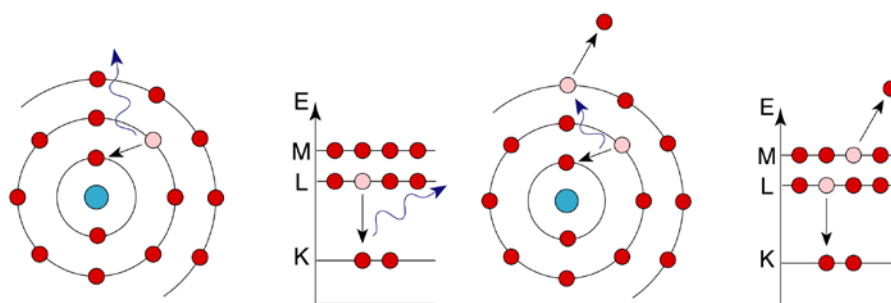


Fig. 13 T.v. emisjon av røntgenfotoner, t.h. emisjon av Auger elektroner. [24]

2.4.2 Energi-dispersiv røntgenspektroskopi

Den karakteristiske røntgenstrålingen (CXR) fungerer som et fingeravtrykk for atomene. EDS-spekteret består av to hoveddeler, den karakteristiske røntgenstrålingen (CXR) og en bakgrunn generert av den såkalte bremsestrålingen (Brehmstrahlung). Bremsestrålingen som oppstår når elektronenes bane avbøyes og sender ut kontinuerlig fotoner som utgjør bakgrunnen i et spekter, men de karakteristiske linjene kommer fra eksitasjon av elektroner nær atomkjernen hvor relaksasjon av et elektron fra et ytre skall til en vakans i en indre skall, f.eks. $L \rightarrow K$, kan føre til at det sender ut et røntgenfoton. Jo høyere Z , desto høyere er sannsynligheten. Akselerasjonsspenningen som man bruker avgjør hvor intense CXR-linjene er. For lave Z vil intensiteten være best ved lave spenninger og omvendt.

Når spektret prosesseres må man tenke på hvor signalet kommer fra. I et røntgenspekter kommer signalet fra et større område enn både SE- og BSE-bildene (se fig 14.). Grunnen til at man ikke bruker mer spenning enn nødvendig er at det da ikke nødvendigvis er en mikroanalyse. For jern (Fe) vil 10 kV gi probediameter på ca. $0,4 \mu\text{m}$, mens ved 30 kV gir det ca. $2,5 \mu\text{m}$. [24]

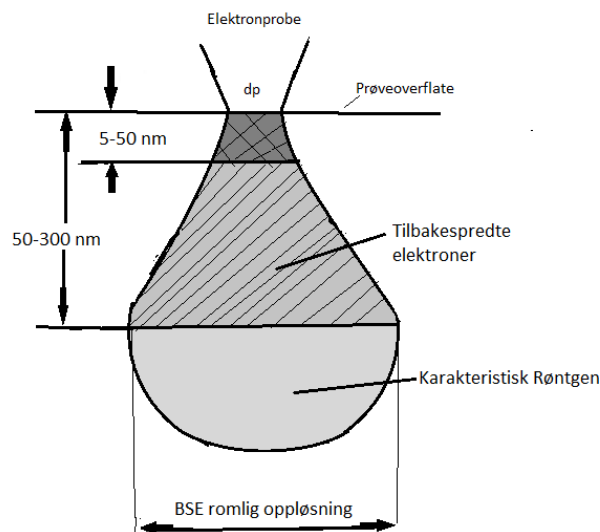


Fig. 14. Interaksjonsvolumet til elektronstrålen. Sekundære elektroner dannes i hele volumet, men kan bare unnslippe hvis de dannes i de øverste 550nm. Tilbakespredte elektroner kan unnslippe fra områder lengre fra overflaten, 50-300nm. dp står for probediameteren [21].

For å kvantitativt bestemme sammensetning i prøven må man ha god statistikk, det vil si mange tellinger. Til dette brukes digitale multikanals analysatorer (typisk 7096 kanaler) og den høyeste spenningen og strømmen som prøven tåler (eller eksperimentet tillater).

EDS-spekteret kvantifiseres ved at toppene først identifiseres, hvor alle de karakteristiske signalene til grunnstoffene plasseres i spekteret. Deretter tilpasser man bakgrunnen for å kunne ta bort signalet fra bremsestrålingen. Denne tilpasningen («fitting») er ofte vanskelig selv for kompliserte modeller og er hovedkilden til feil i en kvantitativ EDS-analyse. [25] Deretter dekonvolveres toppene og bakgrunnen trekkes fra. Her bør man dobbeltsjekke at programvaren integrerer over riktig areal, samt om det er topper som ikke er identifisert. Dette gir grunnlag for kvantifisering, hvor andelen av hvert grunnstoff som er tilstede kalkuleres med typisk en enkel ZAF eller PhiRhoZ-type metode. ZAF tar hensyn til atomnummer (Z), absorpsjon i prøven (A) og fluorescens (F). PhiRhoZ er litt mer avansert og plotter ioniseringgraden ϕ (ϕ) mot masse-dybden (ρz). Denne kurven blir så tilpasset det eksperimentelle dataene.

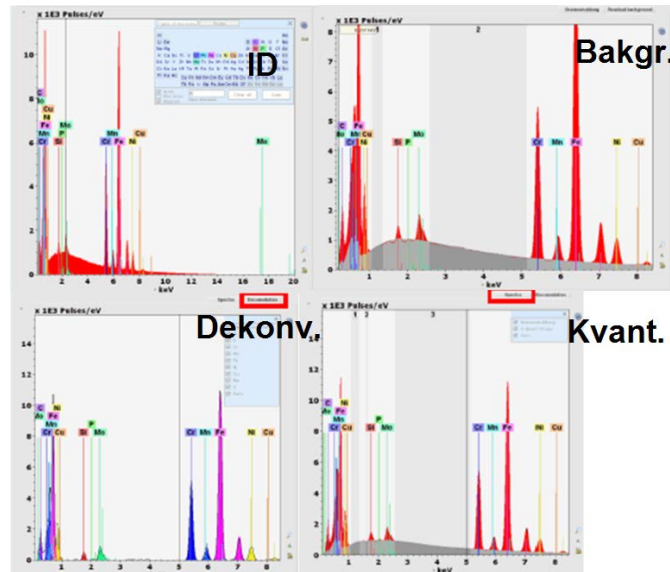


Fig. 15. Illustrasjon av EDS-analyse. Identifisering, bakgrunnssubtraksjon, dekonvolvering og kvantifisering. [26]

EDS Artefakter

Det kan oppstå flere ulike artefakter i spekteret. En må ta hensyn til detektordødtid, som er den tiden det tar fra å detektere til å registrere et signal. Det kan gi artefakt som «Sum peaks». Dette er signaler som detektoren tror er reelle, men som kommer av at to fotoner detekteres samtidig. Dette gir ekstra topper på 2E. To fotoner fra ulike atomer kan også registreres som summen av deres energi. For eksempel hvis et foton med 4 eV og et med 1,5 eV kommer samtidig vil detektoren og siden den har en dødtid, hvor den ikke kan telle nye signaler, tro at det bare er ett foton med energi 5,5 eV.

I tillegg kan man ha «Escape peaks», som er et ekstra silisium-signal som kommer av at Si i detektoren eksiteres og gir en topp i spekteret på $E - E_0$. Og av og til på $E = E_{Si}$.

2.5 TEM – Transmisjons elektronmikroskop

Historie

I 1924 lanserte Louis de Broglie teorien om at elektroner i likhet med synlig lys hadde bølgenatur med en tilsvarende bølgelengde. Senere ble det utført elektron diffraksjons eksperimenter som demonstrerte dette. Det tok ikke lang tid før ideen om elektronmikroskopet ble foreslått og i 1928 var oppløsningsgrensen til lysmikroskopet

krysset. Fem år senere kom det første transmisjons elektronmikroskopet, men det var først med Siemens og Halske sine mikroskoper i 1939 at var de tatt ordentlig i bruk. [25]

2.5.1 TEM

For å skille to objekter fra hverandre (eller to punkter), må bølgene som treffer disse oppfylle Rayleight kriteriet. Dette er kriteriet som bestemmer den minste avstanden mellom objekter man kan skille med en gitt bølgelengde. Den minste avstanden som kan sees, δ , er gitt ved

$$\delta = \frac{0,61\lambda}{\mu} * \sin(\beta) \quad (2.17)$$

Hvor λ er bølgelengden, μ er refraksjonsindeksen i mediet og β halvvinkelen for bølgen i linsen. Det betyr at for grønt synlig lys (550nm) er oppløsningen i OM omtrent 300 nm.

For å komme forbi denne grensen og studere ting i virkelige små skala, kan en benytte elektroner. Det er her De Broglies teori kommer inn. Hans ligning sier at bølgelengden til elektroner er relatert til deres energi. [25]

$$\lambda = \frac{1,22}{E^{1/2}} \quad (2.18)$$

I TEM bruker man elektroner fra 1 keV til 300 keV, hvor bølgelengden; $\lambda = \frac{hc}{E}$

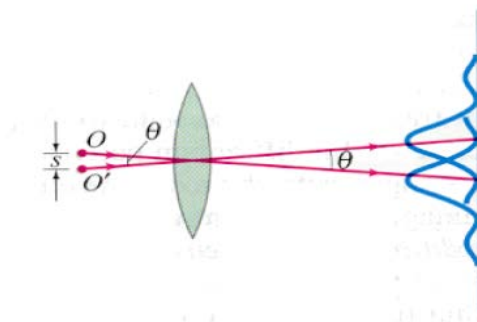


Fig. 16. Illustrasjon av Rayleigh kriteriet for bølger.

Selv med bare 1 keV kan ha en teoretisk oppløsning på 1,18 nm. Ved 300 keV har elektroner en bølgelengde på 0,89 pm (0,00089 nm), som er mye mindre enn en diameter på et atom. Dette betyr at i stedet for å kunne se ned til noen mikrometer med synlig lys (400-700 nm), kan man med elektroner få romligoppløsning ned på atomær skala ved høy spenning.

I elektronmikroskop må man også ta hensyn til andre parameter enn bare Rayleigh kriteriet. En observerer mindre ting med kortere bølger (høyere frekvens), men for å få til dette må elektronene akselereres. Dermed får de en energi på

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.19)$$

Dette kan føre til at område på prøven som analyseres blir varmere og ødelegges. I tillegg til å tåle elektronstrålen må prøven være stabil i vakuum, ettersom elektroner interagerer sterkt med molekyler som måtte være igjen ved dårlig vakuum. Dette vil spre elektronene og kan gi en diffus stråle.

2.5.2 Transmisjons elektronmikroskopet

Et transmisjons elektronmikroskop består av en elektronkilde, kondensatorlinser, objektivlinsen og en detektor som fanger opp elektronsignalene. Oppgaven til elektronkilden er å illuminere prøven i TEM og derfor er kilden en av de viktigste delene i mikroskopet. Det er to hovedtyper kilder, termionisk og FEG.

Førstnevnte produserer elektroner ved at et filament i kilden varmes opp og elektroner skytes ut om de overkommer arbeidsfunksjonen i filamentet. Dette krever en viss energi og strømtettheten som filamentet har kan beskrives som en funksjon av barrieren (arbeidsfunksjonen ϕ) og temperaturen i filamentet:

$$J = AT^2 e^{-\phi/kT} \quad (2.20)$$

Feltemisjonskilde (field emission gun) eller FEG-kilde benytter syltynne filamenter og drar elektronene ut av tuppen ved hjelp av et ytre elektrisk potensial, hvor det elektriske feltet med pålagt spenning V rundt et sfærisk punkt gis som

$$E = \frac{V}{r}. \quad (2.21)$$

For å få en best mulig elektronstråle må kilden ha god "brighnness", "temporal koherens" og "romlig koherens". [25] «Brightness», eller lysstyrke, i elektronstråler karakteriseres ved at de kan gi mye informasjon selv ved en ufokusert stråle. Dette avhenger av en liten konvergens diameter, høy katode emisjonstrøm og divergensvinkel.

Temporal koherens angir derimot hvor "monokrom" elektronene er og det defineres som

$$\lambda_c = \frac{vh}{dE} \quad (2.22)$$

hvor v er elektronhastigheten, dE er energispredningen fra kilden og h Plancks konstant. Dette reduserer også effekten av kromatisk abberasjon i linsene. Romlig koherens betyr at elektronene emitteres fra det samme punktet i kilden, med andre ord mindre kilde gir bedre koherens. Romlig koherens er definert som $d_c = \frac{\lambda}{2\alpha}$, hvor α er spredningsvinkel. Dette er grunnen til at moderne TEM bruker FEG. Denne har en liten tupp, det gir liten d_c , og kan derfor gi høy elektrontetthet med en spenning opp til mange hundre kV.

Elektroner er negativt ladde partikler. Derfor vil et vinkelrett elektrisk eller magnetisk felt utøve en kraft på en elektronstråle og avbøye elektronene, slik som lys avbøyes i glasslinser.

Om en tar i bruk elektrostatiske linser virker det en kraft $F = -eE$ på elektronene. Dette krever ved spenningene som elektronene i TEM er akselerert til, en veldig høy spenning i linsene for å avbøye dem. Her vil dessuten linsene ikke kunne samle strålen, men bare avbøye. Dette er grunnen til at slike bare er brukt i monokromatorer i moderne elektronmikroskoper.

I moderne transmisjons elektronmikroskoper tar man i bruk elektromagnetiske linser. Her benytter man seg av effekten som oppstår når man sender strøm gjennom en spole. I en elektromagnetisk linse hvor

$$\vec{F} = -e(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.23)$$

Her kan man ved mindre spenning være mer nøyaktig og fokusere elektroner nær fokalaksen slik som man gjør med lys i glasslinse.

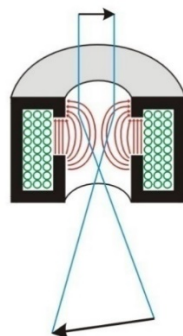


Fig. 17. Illustrasjon av elektromagnetisk linse. [27]

For å forstå hvordan bildet i en TEM oppstår, er det nødvendig å ha klart for seg hvordan linsesystemet sprer elektronene og hvilken effekt dette har.

Fra anoden dras elektronene ut med en stor spenning, disse samles i kondensorlinsene. Hvis linsene har sfærisk aberrasjon kan dette reduseres ved å sette inn en kondensorapparat som blokkerer de mest avbøyde (ytterste) elektronene, men apparaturen vil også redusere intensiteten til strålen. Mange transmisjons elektronmikroskoper har stigmatorer som retter opp dette, eller monokromatorer som reduserer dette problemet. Elektronene vil deretter gå gjennom objektivapparatet hvor strålen spres og illuminerer prøven. Her kan objektivapparatet settes inn om man vil kontrollere kontrasten i bildet eller hvilken del av strålen skal som treffer prøven. Tilslutt, for å forstørre bildet som skal projiseres, går de igjennom flere mellomlinser (intermediate) som bøyer elektronstrålen mer jo høyere forstørrelse man trenger. Tilslutt kan bildet belyse en fluorescerende skjerm eller et CCD-kamera.

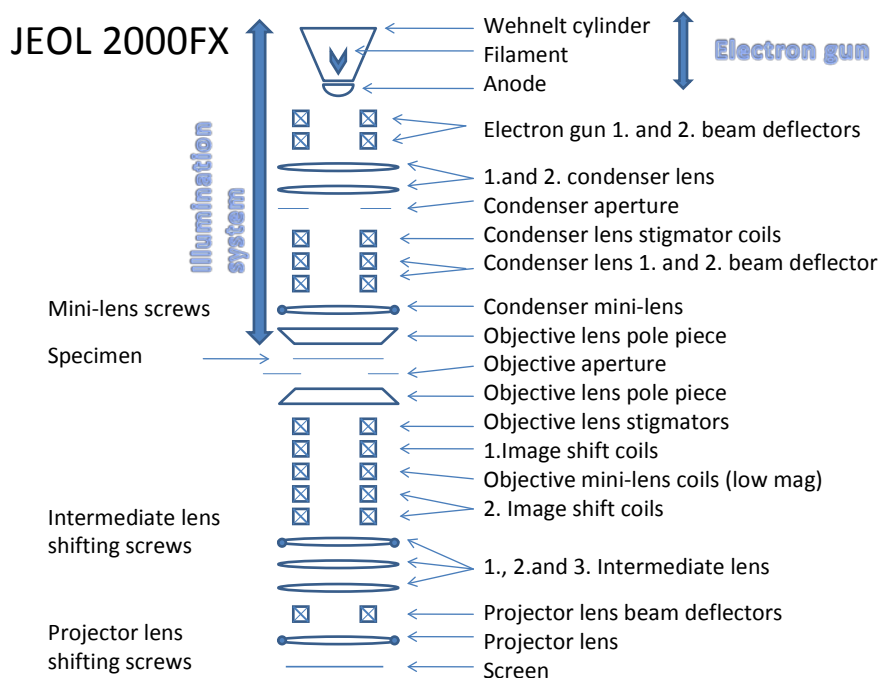


Fig. 18. Diagram av JEOL 2000FX transmisjons elektronmikroskopet. [24]

2.5.3 Interaksjon mellom elektroner og materie

Når elektroner interagerer med materie er det to hovedtyper interaksjoner. Elastisk, hvor den kinetiske energien er tilnærmet uforandret. Her kan retningsforandring relateres til den innkommende elektronstrålen og uelastisk der elektronet har tapt energi som overføres til atomet og elektronene. Elastisk spredte elektroner er vanligvis koherente. Uelastiske elektroner, som har tapt energi, er vanligvis inkoherente og spres med lave vinkler ($<1^\circ$). Ved høye spredningsvinkler ($>10^\circ$) vil også elastiske elektroner være inkoherente. [25]

Primærelektronene (elektronene fra strålen) som treffer prøven kan gi opphav til mange fenomener som tilbakespredte elektroner (BSE), sekundære elektroner (SE), karakteristisk røntgenstråling (CXR), Auger elektroner (AE) og transmisjons elektroner (brukt i TEM/EELS). Under er resten av fenomenene illustrert.

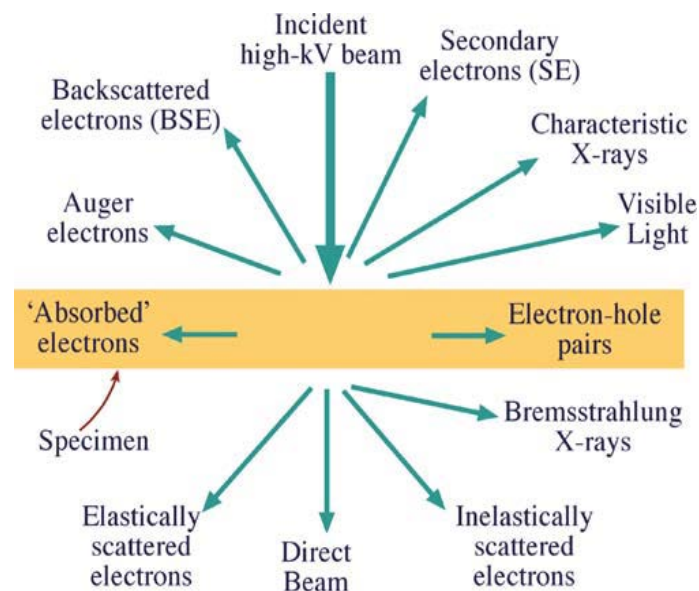


Fig. 19. Elektroninteraksjon med materie. [25]

I SEM er det vanlig å bruke en ZAF-korreksjon (atomnummer, absorpsjon og fluorescens). I TEM antar man at prøven er så tynn at vi kan se bort i fra tykkelsesavhengige effekter, som absorpsjon og fluorescens. For å kvantifisere EDS-signalene i TEM bruker man derfor Cliff-Lorimer approksimasjon. Her antar man at

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (2.24)$$

Hvor C er vektprosenten til grunnstoffene og I er deres karakteristiske intensitet ved måling. Cliff-Lorimer-forholdet kan videre gi oss k -faktorene for ulike grunnstoffene.

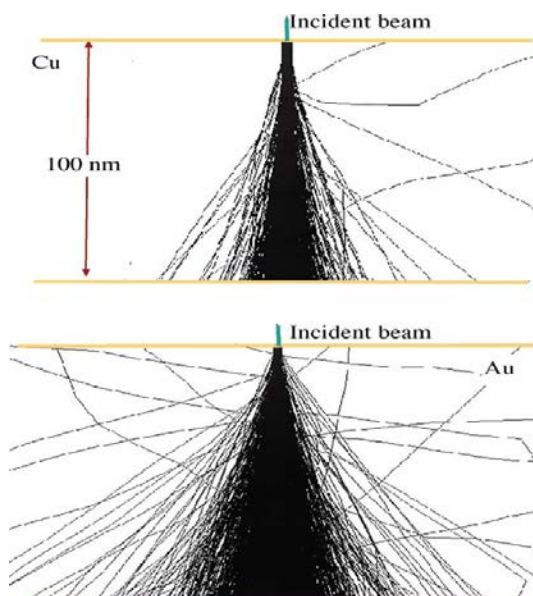


Fig. 20. Spredning av elektroner i Cu (over) og i Au (under). Høyere Z samt lavere spenning gir større interaksjonsvolum for elektronene gjennom materialet. Dette begrenser den romlige oppløsningen. [25]

2.5.4 ALCHEMI

I vanlig mikroanalyse med EDS vil man gjerne ha den gjennomsnittlige nominelle kjemiske sammensetningen i prøveområdet. Dette forutsetter at TEM elektronene interagerer med krystallplanene ved kinematiske forhold. For om man ser ned en soneakse i TEM for så å vippe til en to-stråleposisjon, vil elektronbølgen interagere sterkere med det gitte planet og dermed sende ut mer røntgenstråling fra denne raden av atomer i krystallen. Dette fenomenet kalles ALCHEMI (atom location by channeling enhanced microanalysis). Her kan man forsøke å benytte kanalisering og effekten av dette til å si noe om hvor de ulike atomene i krystallen sitter. Dette gjøres ved å ta EDS analyser av prøven med og uten denne effekten, for så å sammenligne. Her er forholdet mellom intensitet fra grunnstoff A og B gitt som:

$$k = \frac{I_B}{I_A} \quad (2.25)$$

Forholdet mellom intensitetene i orientering 1: $\gamma = \frac{I_B^1}{kI_A^1}$ og orientering 2: $\beta = \frac{I_B^2}{kI_A^2}$

Hvis et nytt grunnstoff X går inn på plass A vil forholdet være som:

$$R = \frac{I_B^1 I_X^2}{I_X^1 I_B^2} \quad (2.26)$$

Kan da gi andelen av atom X på A plass gis som:

$$C_X = \frac{R-1}{R-1+\gamma-\beta R} \quad (2.26) [25]$$

Så ved å beregne den relative effekten av intensitetsendringen, vil man kunne si om atom X sitter i posisjon A eller B ved bruk av kanalisering. Fordi den relative endringen i røntgensignal fra atomene endrer seg når man ser ned de ulike planene i krystallen.

2.5.5 Krystaller og diffraksjon

I TEM kan man også få informasjon om krystallografi fra prøven. Til forskjell fra krystallografisk informasjon som man får ut av XRD, kan man faktisk *se* krystallene i TEM. Elektronbølgen blir påvirket av lag av atomer. Denne bølgefronten blir spredt avhengig om den er i fase med de andre og vinkelen til innkommende mot den utgående bølgen. Hvis den oppfyller Laue vilkårene er de i fase.

Diffraksjonsbilder i TEM er resultat av at spredte elektroner som interagerer med elektroner og atomet i krystallen. Om krystallen er orientert tilfeldig i forhold til de innkommende elektronene, er effekten et tilfeldig mønster. Det vil si at summen av de transmitterte elektronene ned langs nærmeste krystallorienteringene, kalt soneakser, er tilfeldig. Soneaksen er normalen til planet som elektronene «ser» og har en gitt symmetri avhengig av krystallens geometri.

I diffraksjonsbilder ser man også reflekser av disse planene som punktrelekser med høyere intensitet enn bakgrunnsstrålingen som skyldes diffus, uelastisk sprede elektroner. Vi kaller disse reflekser, fordi de er produkter av elektronene som er spredt fra krystallen med samme vinkel og blitt projisert på skjermen. Denne projeksjonen er et todimensjonalt bilde av det resiproke rom og kan si oss noe om strukturen til materialet.

For å «se» må elektronene konstruktivt interferere med planene i krystallen. Dette gjør den hvis den oppfyller Braggs lov.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (2.27)$$

Der n er et heltall (1, 2, 3), d er avstanden mellom atomplanene og θ er vinkelen. Om elektronbølgen har den riktige vinkelen, er det nok konstruktiv interferens til at refleksene blir projisert i det resiproke plan.

For å vite med sikkerhet hvilken refleks diffraksjonsmønsteret (DP) beskriver må man kunne relatere et mønster til et annen i samme krystall. Forholdet mellom DP og krystallen er

$$Rd = \lambda L \quad (2.28)$$

Der R målt avstand i diffraksjon, d er planavstand i en krystall, λ er bølgelengden og L er kamerakonstanten i mikroskopet. Siden λL er konstant vil det si at enhver avstand R målt i DP er relatert til planavstanden d i krystallen. Dette gjør det enklere å identifisere mønstrene. I tillegg må refleksene ned en spesifikk soneakse oppfylle Weiss sonelov der refleksene (hkl) ned soneaksen [UVW] må oppfylle

$$hU + kV + lW = 0 \quad (2.29)$$

For å verifisere dette utfører man en vippeserie. Her velger man en soneakse i det resiproke rom og beholder en refleks. Dette gjør man ved å rotere krystallen om aksene som gir refleksene i DP til man kommer til neste soneakse. Om refleksene er synlig eller ikke avhenger av strukturen i krystallen. Det er gitt av strukturfaktoren som gir oss hvilke reflekser som skal være synlige i en enkel krystallstruktur.

Millerindekssystemet

Millerindekser (hkl) blir mye brukt for å beskrive enhetsceller og plan i rommet. Et plan blir funnet der planet krysser en av enhetscellens akser $(\frac{a}{h}, \frac{b}{k}, \frac{c}{l})$. For å unngå bruk av brøk og desimaler blir det resiproke av (hkl) brukt for å rasjonalisere det, der $\frac{1}{1} = 1, \frac{1}{1/2} = 2$ og så videre. Plan i rommet er ofte beskrevet av normalen skrevet som [hkl], mens (hkl) beskriver ett enkelt sett med plan og {hkl} beskriver ekvivalente plan.

2.5.6 Strukturfaktoren

Strukturfaktoren er et uttrykk for hvorvidt refleksene ved diffraksjon er "lovlig" eller ikke, det vil si om man i teorien skal kunne se den eller ikke. Hvis vi har en plan bølge Ψ med retning \vec{r} mot et punkt A og B vil denne spres fra hver av punktene med en vektor \vec{k}' . Den spredte

bølgen spres som en bølge i rommet, men siden detektoren er langt unna er den tilnærmet lik en planbølge, da kan vi si at siden spredte bølgen Ψ' blir summen av hver spredte bølge fra A og B:

$$\Psi'(\vec{r}) = \Psi_A(\vec{r})\Psi_B(\vec{r}) = F_{\Delta\vec{k}} = \sum_j f_j e^{-2\pi i \Delta\vec{k} \cdot \vec{r}_j}$$

$$\text{hvor } \Psi_A(\vec{r}) = \Psi_B(\vec{r}) = f_j e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_j} \quad (2.29)$$

Bølgene fra hvert atom vil spres i rommet og interferere destruktivt. Dette kan beregnes for alle spredningsvektorer (vinkler), men bare noen vil få konstruktiv interferens på grunn av at endringen er lik Braggvektoren \vec{g} .

Romkoordinatene til er gitt som $R_j = hx + ky + lz$, der h, k, l er Miller indeksene til refleksjonen og for N antall atomer j blir strukturfaktoren F skrevet som:

$$F(\theta) = \sum_i^\infty f_i e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.30)$$

Om $F = 0$ er refleksjonen kinematisk forbudt og burde ikke synes i DP.

Tabell 1. Eksempler på valgreglene for utvalgte krystallstrukturer. F er strukturfaktor.

Krystalltype	Reflekser tilstede	F
Primitiv (P)	Alle h, k, l	f
Romsentrert (BCC)	$(h + k + l) = 2n$	2f
Sidesentrert (FCC)	h, k og l alle odde og like	4f
Basesentrert	h, k og l alle odde, eller like	2f

Denne informasjonen kan så bli brukt til å bestemme hvilken type gitter materialet har. Den vanligste måten å kategorisere den på er ved bruk av Bravais punktgitte og tilsvarende symboler. Her finnes det 14 ulike typer ettersom hvilken ordning den miste enhetscellen i

gitteret har. Fra den enkleste $a=b=c$ og alle vinkler $= 90^\circ$ til mer usymmetriske som monoklin ordning hvor vinkler og sider ikke er like store.

Bravais gitter

Punktgitter kan beskrives som 14 ulike Bravais gittere

Hermann and Mauguin symbols:

P (primitive)
 F (face centred)
 I (body centred)
 A, B, C (base or end centred)
 R (rhombohedral)

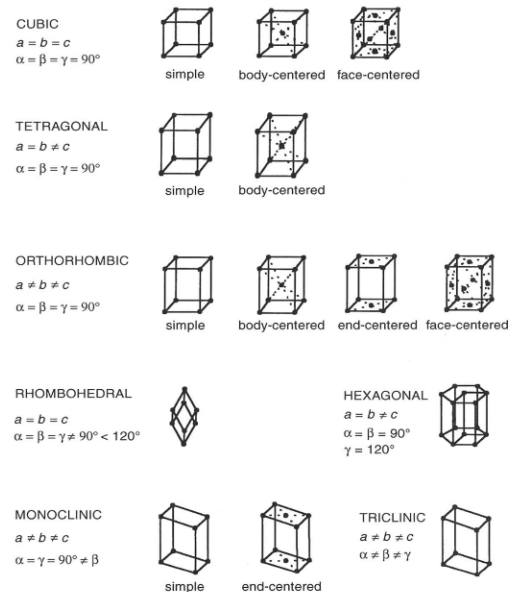


Fig. 21. Bravaisgitterliste. [25]

2.5.7 Krystallsymmetri

Atomene i rommet er beskrevet av deres posisjon i rommet. Her er de tenkte punktobjekter i et gitt aksesystem og hver atomposisjon genereres i henhold til deres notasjon i H-M-krystallsystemet (Hermann-Meyer). Matematisk gjøres dette ved å la hver unik posisjon genereres med symmetrioperasjoner for at alle koordinatene fylles i krystallgitteret. [28]

Dette gir dem riktige koordinater i rommet, men alle krystallgitter er ikke like. Om man skal konvertere fra en til en annen, kalles det translasjon. Ved translasjon mellom like Bravaisgitter der vinklene er de samme, er det nok å flytte på origo. Mellom veldig ulike gitter må man finne ut hvilken translasjonsmatrise som skal brukes. Dette kan man finne i oppslagsverk som «International Tables for Crystallography». [28]

2.6 XRD - Røntgendiffraksjon

Historie

Røntgenstråler (kalt X-rays på engelsk) ble oppdaget av Wilhelm Röntgen i 1895. Det ble etter hvert klart at dette var elektromagnetisk stråling, en form for bølger slik som lys og dette var i tråd med Maxwells ligninger. [29] I 1907 oppdaget William Bragg at denne typen stråling også kunne ionisere gasser, som til da var en oppførsel unik for partikler.

I 1912 var Paul Ewald i gang med å teste teorien om diffraksjon for krystaller, men fant ut at synlig lys hadde for lang bølgelengde for sine «resonatorer». Max von Laue foreslo at røntgenstråling ville ha bølgelengde som var i størrelsesorden til disse enhetscellene i krystaller. Han testet teorien ved å sende røntgenstråling gjennom en kobbersulfat-krystall. Dette viste veldefinerte diffraksjonspunkter på en fotografisk plate.

XRD betyr "X-Ray Diffraction". Her sender man høyenergetisk røntgenstråling på en prøve. Strålingen er monokromert til en spesifikk bølgelengde lamnda (λ), ofte er det brukt Cu K- α_1 stråling på prøvene. Strålingens bølgelengde er omtrent like stor som separasjonen mellom krystallplan, så diffraksjon oppstår med røntgenstrålene som har mulighet til å interferere konstruktivt etter å ha blitt spredt fra krystallplanene. Braggs lov uttrykker kravet for konstruktiv interferens som:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.31)$$

Der d_{hkl} er avstanden mellom planene (hkl), θ er vinkelen mellom innkommende røntgenstrålene og krystallplanet og hvor n er et heltall (se fig. 22).

Ved analyse av pulver er det ekstra viktig at krystallene har en tilfeldig orientering for ikke å få reflekser som ikke er (eller ville være) tilstede. Ved å endre vinkelen θ kan Braggs lov oppfylles for flere plan. Det er dette man gjør i pulver ved røntgendiffraksjon (PXRD). Resultatene presenteres i et diffraktogram som viser intensitet som funksjon av vinkelen 2θ (2θ).

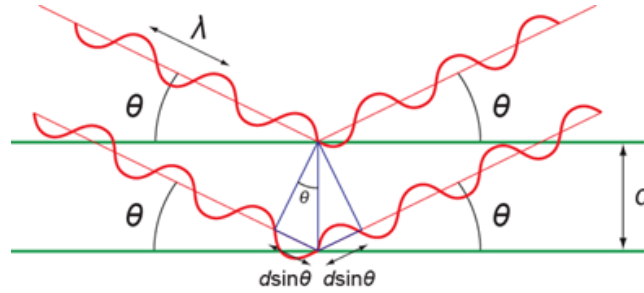


Fig. 22. Illustrasjon av Bragg refleksjon i planet. Dette illustrerer interaksjonen mellom røntgenstrålene i XRD og krystallgitteret i et material. [24]

2.7 XRR - Røntgenreflektometri

Refleksjon fra faste materialer med flat, glatt overflate kan dateres tilbake til Comtons arbeid i 1923 og teknikken ble etter hvert tatt i bruk av Yoneda i 1963. [30] Dette arbeidet viser at intensiteten i røntgenspredningen ble modulert. Dette blir kalt Yoneda vinger eller abnormal refleksjon. I 1971 rapporterte Yoneda og Horiuchi [31] at partikler på en flat overflate ble fluorisert av røntgenstrålingen under den kritiske vinkelen, som skulle gi total refleksjon.

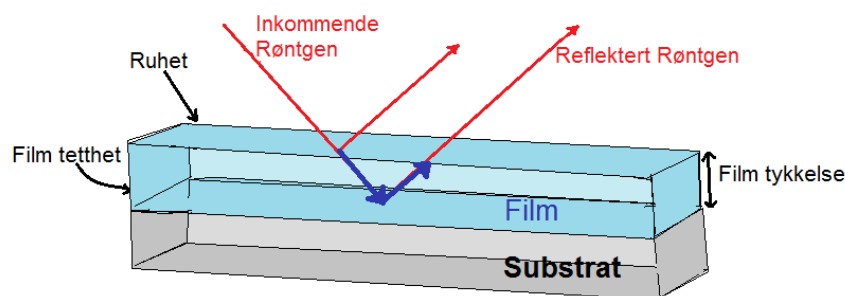


Fig. 23. Illustrasjon av XRR metode.

Røntgenreflektometri (XRR) har blitt et nyttig verktøy for analyse av overflater og tynnfilmer. XRR står for røntgenreflektometri og er en vanlig røntgenteknikk hvor man måler intensiteten av røntgenstrålen, som blir reflektert fra overflaten til prøven, relativt til den innkommende strålen.

Dette kan illustreres som en funksjon av K , definert som $K = k_{\text{ref}} - k_{\text{in}}$, hvor k_{in} og k_{ref} er innkommende og reflekterte bølgevektorer, respektivt. Størrelsen av K definerer lengden av målingen, som kan strekke seg fra atomære dimensjoner for store K til mesoskopisk

dimensjoner (1 til 100 nm) for mindre K . Retningen til K med hensyn til prøveoverflaten bestemmer hvilken retning informasjon i strukturen ligger.

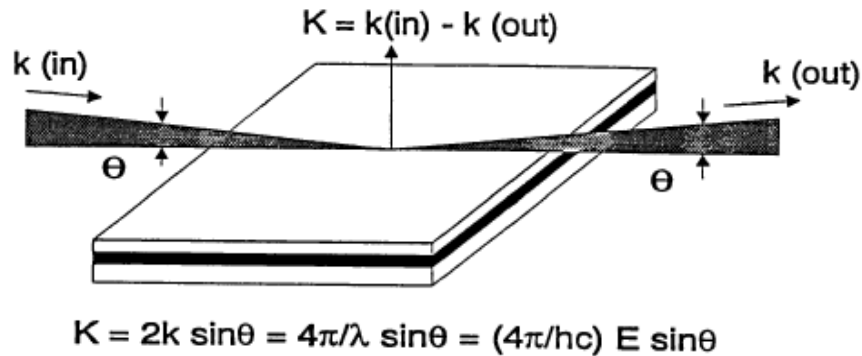


Fig. 24. Spredningen for lavvinkel røntgen refleksjon. [32]

For ideelle overflater er det meste av spredningsvektoren reflektivitet og reduseres som K^{-4} over den kritiske spredningvektoren. I praksis betyr det at XRR målinger må gjøres nærme (men over den kritiske vinkelen) og at målingene må gjøres over store områder spredt over mange størrelsesordener i reflektivitet. Overflatene er ofte ikke ideelle, men selv uten Fresnelreflektivitet er formen på spekteret veldig lik K^{-4} . Dette er fordi refraksjon av røntgen er veldig nærme én, en slik svak interaksjon kan sies å være innenfor Born-approksimasjonen.

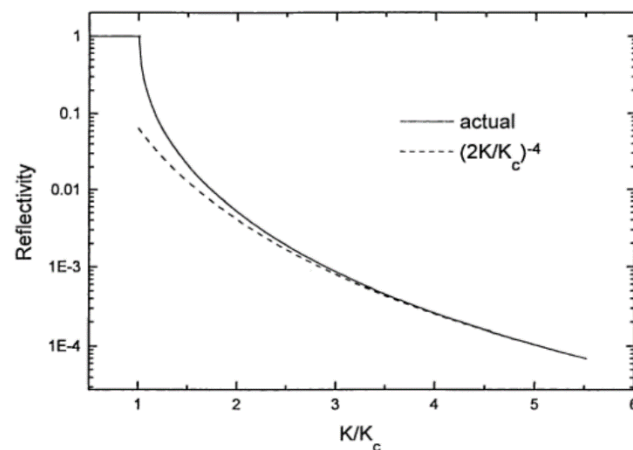


Fig. 25. Reflektiviteten som en funksjon av spredningsvektoren. Her vil totalrefleksjon skje når K er mindre enn K_c , hvor grafen er asymptotisk tilnærmet reflektiviteten av en perfekt overflate $(2K/K_c)^{-4}$. [32]

3 Eksperimentelt

3.1.1 Fasediagram

Før vi kan presentere eksperimentet og resultatene hvor vi har diskutert og analysert faser og morfologi er fasediagram nyttig å forstå. Alle prøvene er syntetisert ved å smelte tre eller flere grunnstoffer sammen. Her inneholder de Ni, Sn og et tredje som enten er Ti, Zr, eller Hf.

Dette danner faser etter nedkjøling og om det er to grunnstoffer, som sammen danner en fase, kan man beskrive dette med et binært fasediagram som vist under.

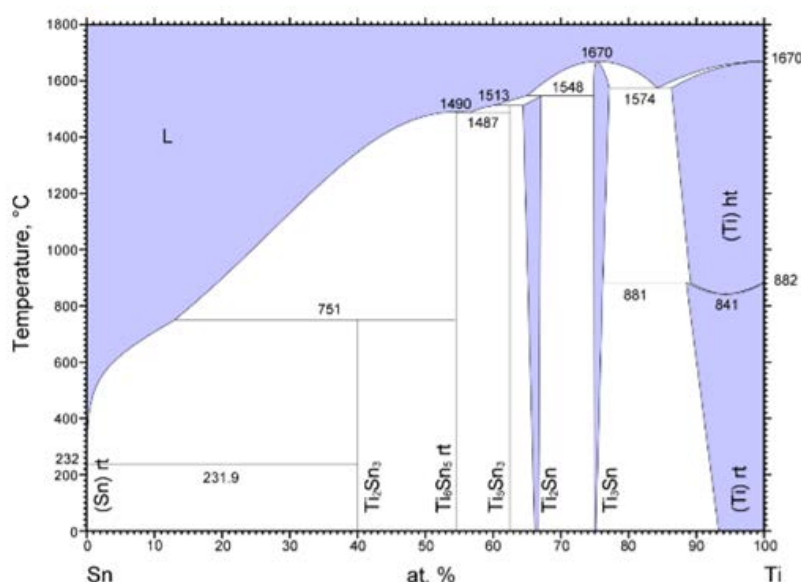


Fig. 26. Binært fasediagram av Sn og Ti. [33]

Her ønsker vi spesielt å si hvilken forbindelse dette systemet blir til om smelten kjøles ned. Hvis smelten (L for liquid i fasediagram) kjøles ned sakte har komponentene i smelten tid til å reagere og gå igjennom likevekter i fasen og det er dette som vanligvis skjer. Dersom komponentene kjøles ned veldig raskt har den liten tid og da er likevektsreaksjonene undertrykket. Om man følger fasediagrammet ovenfra-og-ned vil en reduksjon i temperaturen få den først til å nukleere, deretter krystallisere. Tar vi utgangspunkt i Ti_2Sn_3 så vil denne fasen ikke være den første til å krystallisere (se fig. 26 over). Etter nedkjøling til 1300 °C vil den krystallisere og lage Ti_6Sn_5 , når smelten er nede i 751 °C treffer den det peritektiske punkt hvor smelten og fasen reagerer, $L + Ti_6Sn_5 \rightarrow Ti_2Sn_3$.

I dette eksperimentet har prøvene mer enn to komponenter og det er da hjelpsomt å bruke ternære fasediagrammer som avbildet under.

Hvis vi vet hvor mange prosent av hvert grunnstoff man har så kan man kalkulere sammensetningen i fasen. Dette er kalt vektstangregelen («lever rule»). Dette er hvor linjene i fra et binært eutektisk punkt vil kunne krysse hverandre og gi oss den endelige sammensetningen. Dette kan bli overført til ternære diagrammer. For eksempel for fasen TiNiSn vil krysspunktet gi oss for;

$$\text{Ti i TiSn binærssystem } \frac{50}{50+50} \times 100 = 50.$$

$$\text{Ni i TiNi binærssystem } \frac{50}{50+50} \times 100 = 50.$$

$$\text{Sn i NiSn binærssystem } \frac{50}{50+50} \times 100 = 50.$$

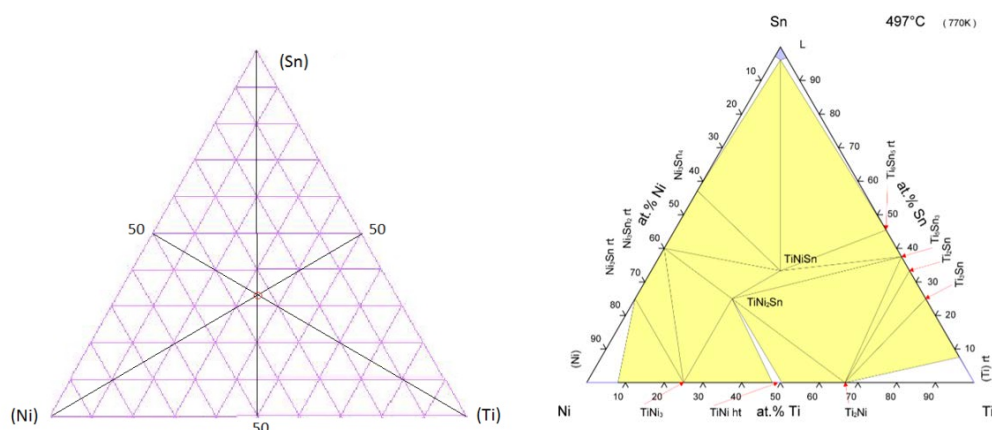


Fig. 27. Vektstangregelen kan brukes for å beregne brøkdelen av komponenter i et gitt binært system. Her tegnet i et ternært fasediagram (t.v.). **Fig. 28.** Til høyre er et fullt ternær fasediagram av Ti, Ni og Sn ved 497 °C. [34]

3.2 Bulk syntese

I dette eksperimentet har vi lagd fem ulike ANiSn faser med hver sin sammensetning. Begynner med å veie opp grunnstoffene (se tabell 2). Tar biter av reagensene og deler dem opp i 0,5 cm små biter. Plasserer dem på en vekt og veier dem deretter hver for seg i veiekar. Måler med 3 desimalers nøyaktighet. Bulkprøvene legges i en prøveholder og markeres og dateres.

Tabell 2. Bulkprøve vekt og molar masse.

Navn	Innveid (g)	Molarmasse (g/mol)	Mol (n)
Eksperiment 1 ZrNiSn			
Zr	1.3198	91.906	$1.4360 \cdot 10^{-2}$
Ni	0.8409	58.69	$1.4359 \cdot 10^{-2}$
Sn	1.7009	118.71	$1.4360 \cdot 10^{-2}$
Eksperiment 2 TiNiSn			
Ti	0.6888	47.867	$1.4389 \cdot 10^{-2}$
Ni	0.8439	58.69	$1.4378 \cdot 10^{-2}$
Sn	1.7041	118.71	$1.4355 \cdot 10^{-2}$
Eksperiment 2b TiNiSn			
Ti	0.6883	47.867	$1.438 \cdot 10^{-2}$
Ni	0.8442	58.69	$1.437 \cdot 10^{-2}$
Sn	1.7051	118.71	$1.435 \cdot 10^{-2}$
Eksperiment 3 Ti _{0,5} Zr _{0,5} NiSn			
Ti	0.334	47.867	$7.19 \cdot 10^{-3}$
Zr	0,661	91.906	$7.19 \cdot 10^{-3}$
Ni	0.8502	58.69	$1.445 \cdot 10^{-2}$
Sn	1.7101	118.71	$1.444 \cdot 10^{-2}$
Eksperiment 4 (TiZrHf)NiSn			
Ti	0.231	47.867	$4,82 \cdot 10^{-3}$
Zr	0.445	91.906	$4,84 \cdot 10^{-3}$

Hf	0.890	178.492	$4,99 \cdot 10^{-3}$
Ni	0.8422	58.69	$1,435 \cdot 10^{-2}$
Sn	1.7041	118.71	$1,435 \cdot 10^{-2}$
Eksperiment 5 (Ti _{0,67} Zr _{0,25} Hf _{0,08})NiSn			
Ti	0.3077	47.867	$6,43 \cdot 10^{-3}$
Zr	0.2188	91.906	$2,39 \cdot 10^{-3}$
Hf	0.1370	178.492	$7,59 \cdot 10^{-4}$
Ni	0.5631	58.69	$9,59 \cdot 10^{-3}$
Sn	1.1390	118.71	$9,59 \cdot 10^{-3}$

3.2.1 Lysbuesmelting

Den beste måten å lage disse bulkprøvene på er å smelte dem i et lysbueapparat (electron beam welder). Dette er et vakuumkammer fylt med argongass, som skal lede elektronene fra en wolframtupp til prøven. Dette genererer mye varme, dette er nok til å smelte disse legeringene som inneholder metaller med høye smeltepunkt. I et lysbueapparat smeltes metallene sammen ved å sette en spenning mellom elektrodene, kilden og kobberholderen. Kobberholderne er vannkjølt slik at kobberet ikke reagerer med de smeltede prøvene. Den tillater også at metallene kan raskt kjøles ned til romtemperatur etter nedsmelting.

Under smelting er det viktig å få alle reagensene i holderen til å reagere, samt å gjøre dette på en slik måte at prøvesammensetningen etter syntesen er mest mulig homogen. Siden prøven vil være varmere på toppen nær strålen og kaldere i bunn i kontakt med holderen, er det en sannsynlighet for at forskjellen skiller ut faser i forskjellige områder i prøvevolumet. Dette kan minimeres ved å smelte om prøven flere ganger etter å ha snudd den i holderen og la bunn bli topp og visa versa.

En ulempe med denne teknikken er at man kan miste noe av prøven under smelting. Her vil en legering typisk være mindre duktil enn grunnstoffene som lagde den og dermed vil

formasjonen av *sprø* faser, som etterpå smeltes på nytt, få prøven til å sprekke. Dette kan gi noe dårligere utbytte og mindre prøve.

Her har vi brukt en lysbuesmelter laget på IFE med WECO Discovery 160T strømforsyning med 30-75A styrke. Det er en «Arc-melter» og den har en kobberholder med plass til fire prøver om gangen. Den er vannavkjølt med en lukket krets med en gjennomsnittstemperatur på 10 °C og kammeret i lysbuesmelteren er koblet til en rotasjonspumpe som evakuerer kammeret ned til 1 mPa, samt et eget innløp for inertgass. I denne oppgaven er det brukt Ar gass (99,999%) som lysbuemedium.

For å smelte dem bruker vi lysbuesmelteapparatet. Her legger man prøven i kobberholderen og i holderen ved siden av legger man en bit med rent Ti (99%) adskilt med en kobbervegg for å unngå urenheter under smelteprosessen. Setter på vannkjølepumpen til kobberholderen og forsegler apparatet. Pumper så ut luft til trykket er ca. 10^{-3} atm, slår av pumpen og fyller kammeret med argongass (Ar (g)) til det oppnås ett trykk på ca. 10^{-1} atm. Dette repeteres 4 ganger til atmosfæren er oksigenfri og fylt med argongass.

Plasserer wolframelektroden over titanbiten og smelter den for å akselerere oksideringen ($\text{Ti} \rightarrow \text{TiO}_2$). Her vil titanmetallet absorbere overflødig oksygen inni apparatet. Plasserer elektroden over prøven og smelter bitene til det er en glødende klump. Det er under smeltingen viktig å bruke sveisebriller/maske (pga. sterkt lys). Smelter på hver side inntil prøven ser homogen ut. Her observerer man at den smeltede prøven spinner under oppvarming under elektroden. Slår av strømmen på elektroden og trykket i kammeret økes til 1 atmosfære (atm) før prøven tas ut med rent papir og legges i en prøveholder.

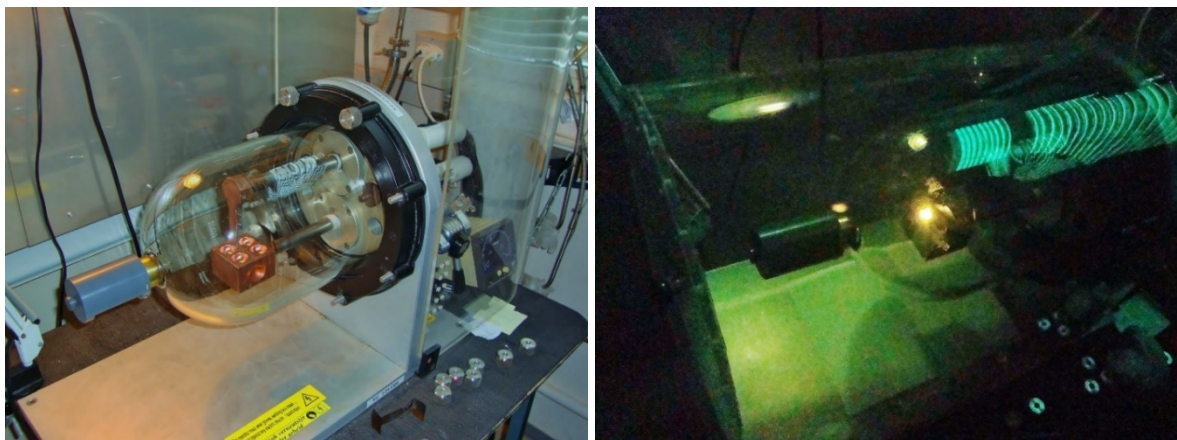


Fig. 29. Lysbuesmelter (t.v.). Lysbuesmelter i bruk (tatt med kamerafilter) (t.h.).

Prøven støpes etterpå i epoksy (Demotec 33) hvor prøven holdes på plass (på langs) av en klemme (av kobber eller plastikk). Når epoksyen er herdet, kutter vi prøven i to omtrent like store biter før de kan slipes 500, 600, 800, 1000 og 4000 μm slipepapir.

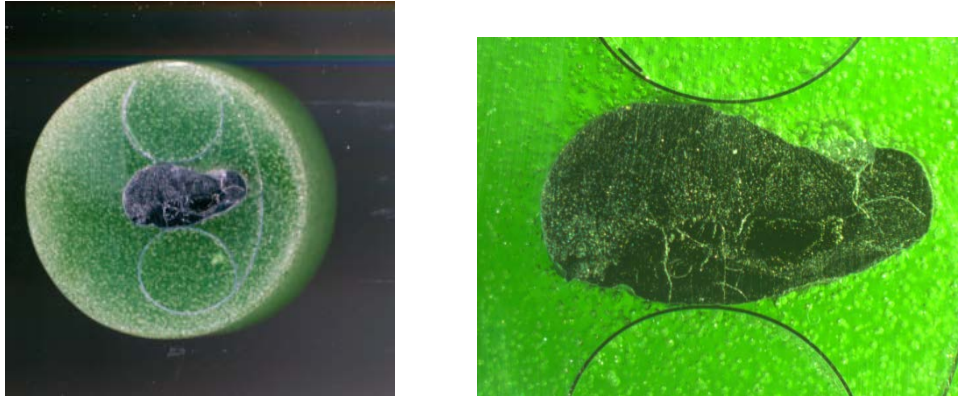


Fig. 30. Tverrsnitt av støpt prøve med stereomikroskop. Med forstørret bilde av ZrNiSn prøve i grønn epoxy (t.h.).

3.3 Bulk karakterisering

3.3.1 Optisk mikroskop

Optisk mikroskopi lar oss forstørre små objekter eller områder av interesse, som ellers ville vært vanskelig. Her har det blitt brukt vanlig transmisjons lysmikroskop til å observere og se prøvene mens de ble karakterisert. For å ta større bilder eller å få oversikt for bulkprøver ble det brukt refleksjonsmikroskop. Disse er begge gode til å gjengi bilder i 3D med farger, slik man vanligvis ser objekter, i tillegg til å kunne ta 2D-bilder av prøver.

Her er det brukt transmisjons lysmikroskop av typen *Motic SMZ-168* (12 V/10 W). Derne er det tatt i bruk refleksjonsmikroskop *Reichert-Jung MeF3* med eksternt kamera *VWR Visicam 3.0* til oversiktsbilder av bulkprøver og bildene er deretter prosessert med *ProgRes Capture Pro 2.8.8* programvare.

3.3.2 Skanning elektronmikroskop

I oppgaven er to ulike SEM maskiner tatt i bruk. For raske analyser ble det brukt en Bord - SEM. Dette fordi den har kort pumpetid og kan raskt gi informasjon om sammensetningen.

Til mer kvantitative analyser og høyere oppløsning ble det brukt en ESEM. Den har lengre pumpetid, man kan til gjengjeld ha flere prøver i kammeret.

Det er viktig å vite hva man analyserer i SEM. Siden prøvene er tykke vil strålen penetrere en viss dybde, som gir et større interaksjonsområde enn strålen har ved overflaten. Dette reguleres av strålespenningen. I ESEM kan dette reguleres, men har man for høy spenning blir interaksjonsvolumet større enn ved lave spenning. Dette kan være nyttig om man skal analysere tunge grunnstoffer som må eksiteres for å gi EDS data, men det kan også gi opphav til at oppladning (charging), som ødelegger bilder. I EDS vil også et større interaksjonsområde kunne gi signaler fra andre områder enn det man vil analysere.

Et annet aspekt er vakuum. Det er nødvendig med vakuum i SEM for at elektronstrålen ikke skal integrere med luft. Derimot kan lavvakuum være fordelaktig for prøver som er sensitive (organiske eller ikke tåler høyvakuum) eller for å redusere effekten av oppladning i prøven. Oppladning oppstår når prøven har et annet potensial enn jord og elektroner hopper seg opp.

Et annet viktig parameter er arbeidsavstand. Ved å minimere denne kan man få det beste fokuset for strålen og dermed bedre bilder. Arbeidsavstanden for EDS vil som regel være lavere fordi sensoren sitter som regel på siden av kammeret og vil dermed ikke få like høy tellerate om den sitter veldig nær stråleutgangen. Det er fordi den ikke «ser» prøveoverflaten og får dermed ikke like mye signal. Dette kan motvirkes ved å senke prøven eller vinkle den mot EDS sensoren.

Bruker her en SEM av typen *Hitachi 200*. Denne gir resultat for å raskt identifisere faser i prøven, men man har ikke kontroll på alle parameterne i elektronmikroskopet. Denne metoden er rask og enkel, men ikke veldig kvantitativ (nøyaktig). Vi tar også i bruk en ESEM av typen *FEI Quanta 200F* denne tar bedre bilder av prøven, men noe annet enn spotanalyser tar lang tid på grunn av detektoren.

3.3.3 Røntgendiffraksjon

Vi bruker i oppgaven pulverrøntgendiffraksjon for å finne prøvens gitterkonstanter og om den inneholder andre faser enn den som skal syntetiseres.

Når prøvene ble analysert i røntgendiffraktometer var det viktig å vite hvilke parametere som man skal bruke. Dette for at hvert eksperiment og prøvedata skal kunne sammenlignes. Før

prøven analyseres er det viktig å ta en representbar del av prøven. Hvis ikke kan dette gi informasjon som ikke majoriteten av materialet består av, eller utelate faser som kan være viktige.

Noen av diffraktogramtoppene kan være veldig nær hverandre og gjøre toppene brede eller gjøre det vanskelig å skille dem. Høyere oppløsning i XRD kan en oppnå ved å ha et bedre signal til bakgrunnsforhold. Dette kan man få ved å telle lengre og kan hjelpe å skille brede topper. Om toppene er veldig nær hverandre må man derimot ha kortere «steglengde», det vil si telle hver 0,1 grad i stedet for 0,3 grad.

En slik analyse tar tid. Vanligvis vil man analysere hele spekteret fra 10 til 90 grader, da får man med seg alle topper. Vet man hvilke vinkler som er av interesse kan man velge et mindre område, som tar kortere tid, eller det kan gi høyere intensitet ved tilsvarende tid det ville tatt for en fullvinkelanalyse.

En effekt som man må være klar over ved pulverrøntgenanalyser er preferensiell orientering av korn. Kornet kan ha avlange krystaller eller være av en type krystallstruktur som legger seg i en spesifikk retning på analyseskålen for XRD. Derfor kan intensitetene i diffraktogrammet gi visse orienteringer mer signal enn andre og gjøre analyser vanskeligere.

Når tynnfilmprøvene ble analysert ble også XRD tatt i bruk. Her er det brukt en variant kalt lavvinkel røntgen eller GIXRD (grazing incident x-ray diffraction). Dette er viktig for å skille signalet av en tynnfilm fra substratet.

Metoden som er brukt for å lage pulverrøntgenprøver er som følgende. Kutter eller knuser prøvematerialet i mindre biter. Maler den så i morter hvor vi knuser den representative prøven, eller delen av prøven, til pulver. Blander deretter inn Si-standardpulver sammen med prøven i et forhold på 1/4 til 1/3-dels mengde og dette blandes sammen med en dråpe (1mL) iso-1-propanol. Når pulverprøven er tilstrekkelig homogen samles pulveret i morteren med en bit ren papir. Drysser så pulverprøven på XRD prøveholderen og sprer det utover med noen dråper isopropanol til det er jevnt fordelt på analyseoverflaten. Prøven analyseres i pulverrøntgendiffraksjon med 10 til 90 grader med steglengde 0,1.

3.4 Tynnfilm syntese

3.4.1 Sputring

For å syntetisere en tynnfilm av et HH materiale er sammensetningen viktig. Ved å lage tynnfilm av materialet ved bruk av sputring er det viktig å få kontroll på parametere, slik som sputringsrate og uønskede urenheter. Har her flere magnetroner og kan dermed sputre opptil 3 grunnstoffer etter hverandre for en flerlagsfilm, eller sputre dem samtidig kalt kosputring eller samdeponering.

Ved kosputring kan man sputre enkeltgrunnstoffer fra hver magnetron samtidig. Dette er bra, men bare hvis de oppfører seg likt ved det trykket som det sputres med i kammeret.

En kan også deponere målskiver med flere enn ett grunnstoff (med en gitt fase). Her har man bedre kontroll på sammensetningen på filmen. Dette er fordi den er selvrettende. Om det ene grunnstoffet har høyere sputringrate vil det blir mer igjen av de resterende. Denne vil da få høyere konsentrasjon i målskiven som fører til at mer av dem blir sputret og sammensetningen på substratet forblir uendret. Gitt at magnetronen er avkjølt og diffusjon ikke oppstår på den sputrede målskiven.

I dette sputtersystemet brukes tre sylindriske magnetroner (se fig. 31). Magnetron 1 og 3 er vanlige magnetroner. I magnetron 2 er det en litt sterkere parmanetmagnet som gjør at den kan brukes til sputring av magnetiske materialer. Sputtermålene er 3 tommer (7,5 cm) i diameter disker. De er fastet til magnetronen på toppen slik at de har maksimalt kontakt og slik at det elektriske feltet er mest mulig uniformt. Målskiven med sputtermaterialet er festet med aluminium-ring til overflaten av magnetronen og en «dark space shield» også kalt jordingsskjoldet sitter rundt magnetronen, over ringen slik at den dekker den og dermed sørger for at bare sputtermaterialet blir sputret.

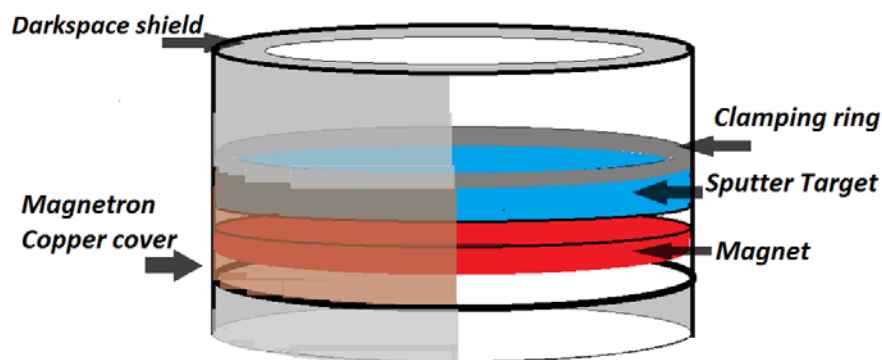


Fig. 31. En illustrasjon av magnetron med darkspace shield.

Den er designet slik at høyden kan reguleres om nødvendig. Dette er fordi avstanden mellom målskiven og skjoldet må være mindre enn tykkelsen av skjoldet delt på trykket, λ_0/p . Hvor λ_0 er tykkelsen og p er trykket. Opererer med rundt 6 mTorr (8 Pa) og tykkelse på 0,05 cm, som gir λ_0/p lik 12 cm, hvor eksperimentet har rundt 5 cm.

Her er det brukt titan som en av målskivene. Denne har en høy arbeidsenergi det gjør at den sputrer saktere enn de andre materialene som er tatt i bruk. Den danner også veldig lett et oksidlag av TiO_2 i kontakt ved luft. Dette oksidlaget må sputres av før man starter å deponere ved å sputre den med lukkeren stengt i minst 15 minutter.

Å måle rate og tykkelse inne i kammeret under deponering er viktig for å få kontroll på hvor mye av hvert grunnstoff man sputrer på substratet. Dette gjøres enkelt ved å avlese sensoren. I dette oppsettet leser en av disse to parameterne som tidsvarierete. Det vil si at tykkelsen som loggføres er gjennomsnittstykkelsen etter et antall avlesninger og raten er deretter den tidsderiverete av tykkelsen. Her kan man loggføre dataene, men har her valgt å ikke gjøre det siden en tar i bruk flere andre mer nøyaktige metoder til å måle tykkelse av filmene.

Sputring er ikke en energieffektiv prosess. Det meste av energien inn i systemet går tilslutt til varme [15]. Dette er en av grunnene til at det kreves vannavkjøling av anode, katode samt sensorer inni i sputringkammeret. En annen grunn er at avkjøling reduserer diffusjon i målmaterialet. Dette er spesielt viktig om man sputrer legeringer. De kan få endret sammensetningen av grunnstoffene ved overflaten av målmaterialet når den varmes opp og diffunderer.

Til denne oppgaven er deponeringssystemet MiniLab 310 brukt med argongass som sputringsmedium. Den har to AC strømkilder til sputring med 200W, samt en DC med 600 V/2 A styrke. Sputreren har et stålkammer koblet til en rotasjonspumpe kombinert med en turbopumpe som til sammen kan gi et godt vakuum, ned mot 0,01 Pa. Pumpetid for dette oppsettet er ca. 2 ½ time. Dette blir målt med to trykkmålere en Pirani-trykkmåler (Inficon CDG045) og en Penning-trykkmåler (PEG100) som henholdsvis måler fra 10 kPa-10 Pa og $10 - 10^{-4}$ Pa.

Inne i kammeret er det installert 3 magnetroner, hvorav magnetron nr. 2 kan brukes til deponering av magnetiske materialer. Hver har sin egen kvartssensor. Sensorer og magnetroner er vannavkjølt, slik at de ikke blir for varme.

Man sørger for at kammeret er rent og lukkerne (shuttere) er i lukket posisjon. Pumper så kammeret til vakuum på under 0,6 Pa. Introduser argongass i kammeret. Slå på magnetronen som skal brukes slik at plasmaet forblir i kammeret (av magnetisk feltet) og strømmen induserer argonplasma ved et visst trykk ved å lukke lufterøret (VAT). Roterer så substratet ved en jevn hastighet (14 rpm) slik at det blir deponert uniformt. Åpner tilslutt lukkeren for å la plasmaen over målmaterialet starte å sputre og treffe substratet.

3.4.2 Varmebehandling - tynnfilm

For varmebehandling av tynnfilm må de deponerte grunnstoffene varmes slik at lagene diffunderer inn i hverandre, for så å krystallisere etter behandlingen. Dette må gjøres i inerte omgivelser for å unngå at oksygen i luften reagerer med lett reduserbare metaller, som her er titan. Bruker kvartsglassrør med 1 cm indre diameter for å få plass til prøven. Kutter i lengder på 40 cm og forsegler den ene enden med hydrogenbrenner. Dette blir bunn av kvartstuben.

Åpner forsiktig H₂-beholderen, så O₂-beholderen. Åpner trykkventilen (reduksjonsventil) til slangene (ved å skru innover) slik at de har ca. 1 bars overtrykk. For å tenne og bruke sveiseapparatet åpnes hydrogenventilen på munnstykket opp (koblet her til rød slange, se skisse) og gassen antennes. Deretter reguleres flammestyrken ved å åpne oksygenventilen på munnstykket (vrir motsatt vei av H₂-ventilen). Reguler flammen ved å slippe ut mer eller mindre gass.

Kutter mindre rør med forseglet ende som passer tubens indre diameter ($<1\text{ cm}$). Disse kuttet ned til 3-4 cm og fylles med Zr-spon. Deretter legges tynnfilmprøven forsiktig ned i bunn av kvartstuben. Snevrer inn midten på tuben slik at gass kan gå gjennom den, men ikke tynnfilmprøven i bunnen. Legger det mindre begeret med Zr-spon ned i tuben og evakuerer kvartstuben. Deretter lukkes tuben. Før varmebehandling varmes Zr-sponet inne i kvartsglasset med bunsenbrenner slik at Zr blir aktivert og oksiderer. Dette for å fjerne resten av oksygen som måtte finnes i atmosfæren inne i glasset.

Apparatet slås av ved å stenge O_2 -ventilen på munnstykket, deretter H_2 . Etterpå skrur man igjen ventilene for hydrogen og oksygen på beholderene. Deretter slipper man ut restgass i slangen ut av munnstykket, før man lukker dem og stenger av reduksjonsventilene for oksygenet og hydrogenet.



Fig. 32. H_2 -sveiseapparat.

Prøveglassene legger til varmebehandling ved $500\text{ }^\circ\text{C}$ (773 K) i ovn regulert med en termokobling og forseglet med kvartsull. Varmebehandler i 3 dager (2 dager og 16 timer). Prøvene tempereres så ved romtemperatur.

3.4.3 Prøvepreparering av tynnfilm til TEM

For å få en tynn nok prøve til å legge i mikroskopet er det tre steg, kutting, sliping og ioneetsing. Prøvene ble kuttet ned til den er mindre enn kobberlinjen den skal festes til mot slutten, omtrent 30-40 mm lang. Kutter her mot en glassplate med en kuttepen og knekker langs substratplanet slik man får et rett kutt. En tilsvarende stor prøvebit kuttet sammen med to stykker Si-substrat. Tyntfilmsiden til prøven ble limt mot hverandre og substratene på hver sin side av prøvene (limt mot dem rygg til rygg). Her er det brukt epoksy lim (Gatan Cross Section TEM epoxy) varmet opp til ved cirka $120\text{ }^\circ\text{C}$ for å herde epoksyen. Denne sandwich-

prøven limes med krystall-lim en aluminium «slipeboks» med prøven på siden slik at man ser ned langs planet når prøven er ferdig.

Slipes på hver side for hånd med henholdsvis 1000, 1200 og 4000 μm slipepapir. Så planmonteres den på en slipeboks med glass. Her brukes mekanisk slipemaskin av typen Multiprep (Allied hightec products inc.). Første siden slipes plant med gradvis finere kornstørrelse på slipepapiret 30, 15, 6, 3, 1 og 0,1 μm . Neste side slipes på samme måte med med en slipevinkel på 3 grader. Når eggen er tynn nok limes den med epoksylimet på en TEM kobbering slik at den tynne eggen er nær midten av hullet i midten. For å gjøre prøvene tynne nok settes de i en ionetser av typen *Gatan model 691 Ion polishing system* og etses ved 10-5 Torr med 4-5 keV.

3.5 Tynnfilm karakterisering

3.5.1 TEM

I transmisjons elektronmikroskopet er det viktig å vite noe om hvordan atomene i prøven er arrangert. Hvis de er arrangert tilfeldig, det vil si ikke noe entydig langtrekkende krystallinitet, kalles de amorfe (gresk for 'uten form' eller 'uten fasong') [35]

Dette er mye brukt til å skille karbonfilm fra pulver, samt epoksylin fra tynnfilmoverflater i mikroskopet. Er de ordnet, kalles de krystallinske og gir informasjon om hvordan de er satt sammen og hva det er. Atomarrangementet kan i TEM «sees» i HRTEM (Høy Oppløsning TEM) eller ved bruk av diffraksjon.

I diffraksjon er man ute etter individuelle reflekser, har den det betyr det at den er krystallinsk. Har den ikke dette eller danner ring-reflekser er det amorf. Er det individuelle reflekser (reflekser som kommer fra elektrondiffraksjon med samme vinkel) men ser tilfeldig ut, da kan det være polykrystallinsk. Poly (fra gresk og betyr 'mange' eller 'flere'). Det kan indikere at det er flere enn en type krystallstruktur i gitteret, men kan også bety at elektronstrålen interagerer med mer enn et korn eller én fase.

Her analyserer man fra millimeterstore prøver til nanometersmå områder. Her teller størrelsen på ting ekstra mye og det er lett å observere når man snakker om tykkelse. Siden elektronene skal gjennom materialet vil de interagere. Jo tykkere noe er, desto mer må de ferdes igjennom

og det transmitterte signalet blir svakere. Det observeres i TEM som at tykke områder er mørkere enn tynne i BF modus (bright field). Det omvendte er å analysere dark field bilder (DF) og dette gjøres ved å velge ut enkeltreflekser i diffraksjonsmodus og blokkere ut de andre med SAD apparaturen (diffraksjonsapparaturen). Her vil man se denne enkeltreflekse som høyere intensitet i bildet og hvor den forekommer i prøven.

Strukturinformasjon er ikke unikt for TEM, men kan finnes med andre metoder. Det unike er muligheten til å gi ekstrem høy romlig oppløsning. For å få dette og ta gode bilder er det mange parametere som må vurderes i et TEM eksperiment. Spenningen som man bruker i TEM må være høy nok til å sende elektronene gjennom prøven og strømmen må være høy nok til at dette illuminerer skjermen og detekteres, men ikke så mye at en smelter eller ødelegger den. Høyere spenning er gunstig fordi den gir elektronene lavere bølgelengde og dermed bedre HRTEM oppløsning.

Høy strøm og spenning krever et godt vakuum på typisk $1 \cdot 10^{-10}$ Pa. Dette er viktig for å få elektronene transmittert uten at de interagerer med noe annet enn prøven.

Gode bilder krever også fokus i mikroskopet og i TEM er dette viktig siden det er veldig liten avstand mellom objektivlinsene. Dette gir den en veldig god oppløsning, men en veldig liten 'depth of focus' (område hvor prøven er i strålens fokuspunkt eller fokus). Dette gjør at arbeidsavstanden (høyden prøven ligger i) er viktig. I tillegg kan fokuset endres ved å endre på linsestrømmen (linsefokus) og vinkelen prøven ligger ved å vippe den.

For å få den informasjonen man vil ha i TEM benytter man seg av ulike teknikker ved å endre på vinkelen til strålen. Strålen kan komme parallelt eller konvergere inn mot prøven.

Parallellstråle bruker man i TEM og SAD. I TEM illuminerer man prøven med parallellstråle og dette gir et bilde av prøven når den projiseres på skjermen. Fordelene er at stråleintensiteten er spredt rundt og prøven tar sjeldent skade av dette. Ulempen er når prøven er for tykk til å illumineres eller man bruker i veldig høy forstørrelse (HRTEM). Da blir intensiteten raskt for svak til og strålen må konvergeres for å gi mer intensitet. SAD (selected area diffraction) har ikke problemer med å få for lite intensitet, fordi man som regel ikke trenger å orientere seg like mye i rommet som i bildemodus (TEM). Her må man ha en full parallell stråle for at refleksene ikke skal havne på feil sted i planet når den projiseres. I SAD er det ikke alltid man kan bruke den aller minste apparaturen til å velge ut området som skal

avbildes. Man risikerer dermed å på diffraksjonsinformasjon fra mer enn det området man er interessert i.

Konvergent stråle med høyvinkel (lav vinkel α på prøveplanet) bruker man i CBED (konvergentstråle elektrondiffraksjon). Her observerer man diffraksjon av høyere ordens Laue-soner. Hvis prøven er tykk (men ikke for tykk) vil man med CBED kunne orientere seg i krystallgitteret resiproke plan ved å se Kikuchi-linjer, der kan en følge linjene fra en krystallorientering til den neste ved å vippe prøven. Utfordringen her er å forbli i det samme området man undersøker siden man ikke kan se bildet av prøven samtidig.

STEM (Skanning TEM) tar man også i bruk konvergent stråle, men her samler man strålen til et punkt med lavvinkel (høy vinkel α). Denne teknikken brukes for å sveipe strålen over prøven og gi et bilde av den. Her vil de spredte strålene gå ut med en relativt høy vinkel. Her bruker man en type detektor enten en *annular* detektor (detektor med hull i midten). Ved å slippe gjennom de uspredte elektronene og detektere de spredte strålene, kan man få bedre Z-kontrast. Ved å bruke en BF detektor, som også ser de uspredte, gir det bedre fasekontrast. STEM brukes også i EDS analyser. Her sveiper man strålen over prøven og får kartlagt spekter for hver piksel i bildet. Dette er ofte kalt EDS mapping, men ulempen med en slik kartlegging er at man ofte må analysere lenge for at EDS detektoren skal få nok tellinger til å fylle hele bildet og kartlegge prøveområdet. Ved EDS analyse av prøver med mange grunnstoffer tilstede er det ikke alltid at standard innstillingene i EDS programmet (som Aztec) er godt nok.

Navn	Atom %	Navn	Atom %
Ti	22,05	Ti	20,84
Mn	0,38	Fe	0,93
Fe	0,97	Co	0,37
Ni	32,52	Ni	31,10
Zr	6,73	Zr	6,36
Sn	37,35	Sn	35,30
Hf	0,00	Hf	5,10
		Total	100,00

Fig. 33. Resultat fra standard spekter uten (t.v.) og med dekonvolering (t.h.).

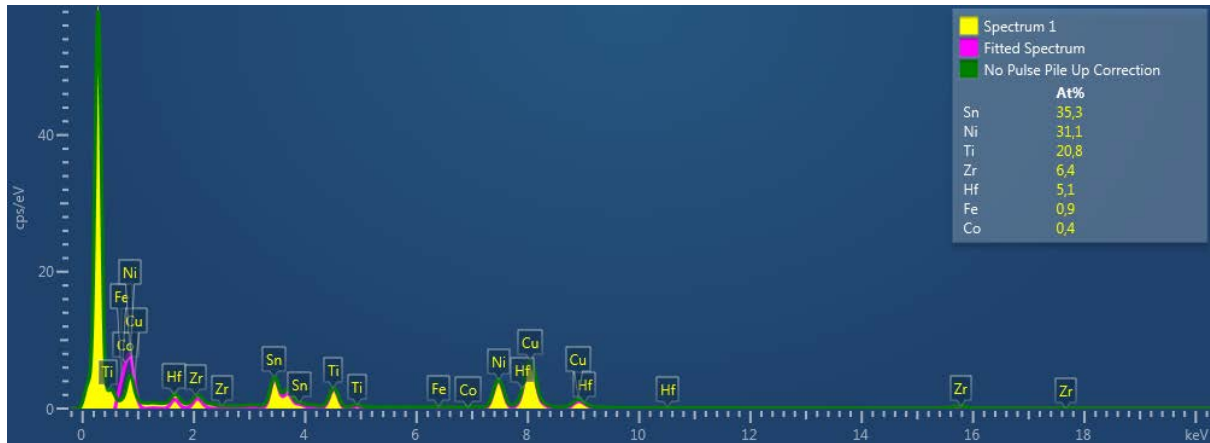


Fig. 34. Standard spekter med dekonvolering.

Her observerer vi at Hf La og Ni Kb er på henholdsvis venstre og høyre skulder av Cu toppen. Dette gjør ingenting ved beregningen av Ni fordi den bruker Ni La toppen til venstre (se fig. 35 under). For Hf vil standard innstillingene tilsi at programmet prøver skille Cu toppen fra de to andre, her resulterer dette til at Hf L signalet er så lite at den blir neglisjerbar for programmet. For å gjøre dette bedre må man her bruke en av to metoder.

Enten bruke en annen karakteristisk topp fra Hf (som er Hf M α :1) i spekteret som den velger å kalkulere sammensetningen fra, eller gjøre en dekonvolering av toppen som overlapper med den som er interessant. Sistnevnte tilpasser en Gaussisk-kurve til valgte toppen og fjerner den fra kvantifiseringen.

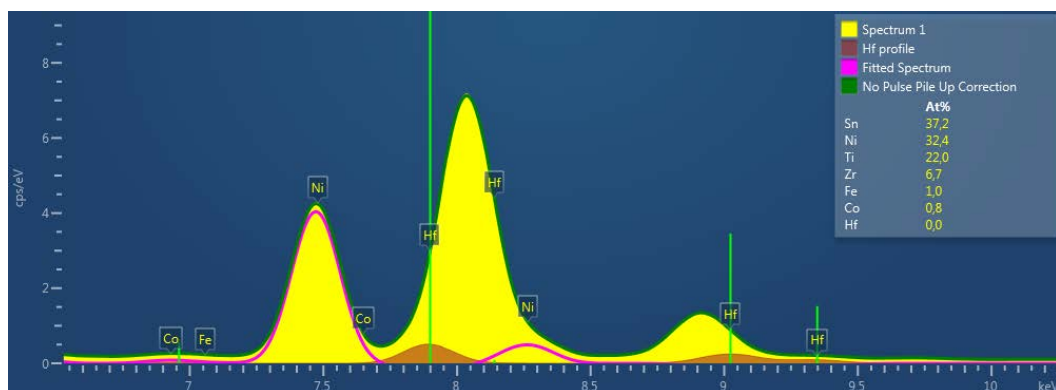


Fig. 35. TEM EDS spekter av Ni, Hf og Cu topp hvor Cu er fjernet fra kvantifiseringen uten at programmet har klart å dekonvolere, resulterer i et dårlig tilpasset spekter (i rosa).

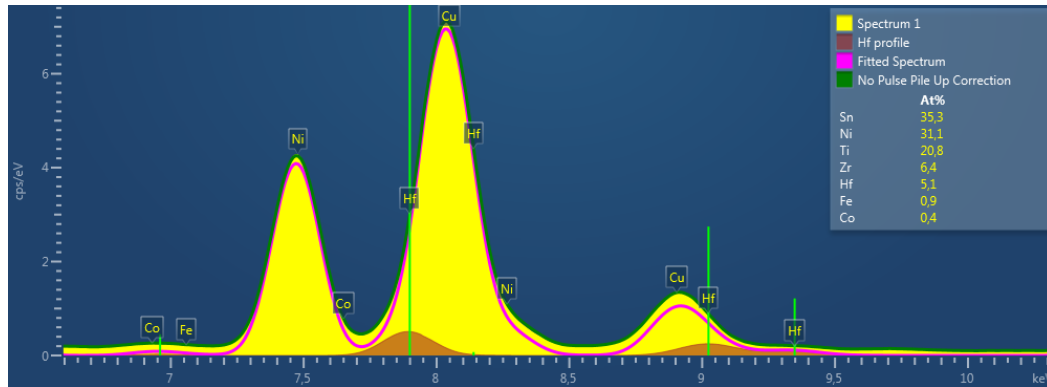


Fig. 36. Dekonvolert spekter av Hf og Cu topper (i rosa).

I denne oppgaven er det brukt transmisjons elektronmikroskopet av typen JEOL 2100F, med 200 kV, 137 mA. Den har en EDS sensor av typen Oxford X-MaxN 80T og EDS programvare fra Aztec. Ved analyse av pulverprøver legges de direkte i TEM holderen. Her er det brukt en Beryllium dobbelttilt-holder av typen JEOL EM3164 Be doble tilt. Bulkprøve- eller tynnfilm-prøver legges i holderen for så å plasmarenses før de puttes i mikroskopet. Her er brukt plasmarensere av typen Fichione 1020 Plasma Cleaner med 75/25 % Ar/O₂. Mikroskopets kjølefinger fylles med nitrogen før bruk og prøven blir forsiktig plassert inni mikroskopet. Den pumpes ned til vakuum og forsegles med et lokk som hindrer at luft og lyd treffer holderen og skaper vibrasjoner som kan forstyrre eksperimentet. Transmisjons elektronmikroskopet må deretter opplinjeres. Selv om det er gjort dagen før er dette viktig. Det er fordi mikroskopet har feltkanseleringsinstrumenter som måler ytre magnetiske felt, dette påvirker linsene og dermed strålen. Dette kommer i hovedsak fra jordens magnetiske felt og ytre elektromagnetisk støy. Denne støyen er ikke konstant fra dag til dag eller tid på døgnet og gjør det nødvendig å stille inn mikroskopet fra eksperiment til eksperiment.

3.5.2 XRR

Ved bruk av XRR sender man røntgenstråler med veldig lav vinkel inn mot prøveoverflaten. Den reflekteres og informasjonen lar oss beregne tykkelsen på filmen. Her kan man sammenligne med målingene fra sputtersensor samt TEM. Den lar oss sammenligne dataene fra før og etter varmebehandling for å se endringer i filmen.

XRR kan beregne tykkelse på jevne homogene tynne filmer relativt lett. Det er en god kvantitativ metode, men man må vite noe om prøven og syntesen for å kunne karakterisere prøver fullstendig med denne metoden.

Bruker her lavvinkel røntgen til å analysere tynnfilmprøvene, før og etter varmebehandling. Tar i bruk XRR programvare *X'Pert Reflectivity*. Analysen tar i bruk tykkelse, tetthet, ruhet og tilpasser parameterne for å forklare refleksjonsdataene.

4 Resultater og Diskusjon

Vil i dette kapitlet presentere noen av resultatene og funnene i denne oppgaven. Her er kapitlet delt opp i to hoveddeler, (i) og (ii).

(i) Syntese og karakterisering av bulkprøver med ANiSn hvor A er (Ti, Zr, Hf).

(ii) Syntese og karakterisering av tynnfilm med Ti-Ni-Sn.

Resultater syntese av ANiSn

4.2 OM – Optisk mikroskop

Den kuttete og polerte prøven av ZrNiSn ser med det blotte øye veldig homogent ut. Under refleksjonslysmikroskop gir bildene et litt annet inntrykk. Observerer at den er satt sammen av mange korn som ser ut til å ha ulik fase. I TiNiSn observeres det også at prøven har tilsynelatende dannet mange forskjellige faser. I $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{NiSn}$ observeres færre korn og den ser ut til å ha tilsynelatende færre faser (fig. 40). Observerer fra 4 faser i $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{NiSn}$, til 6 faser i TiNiSn.

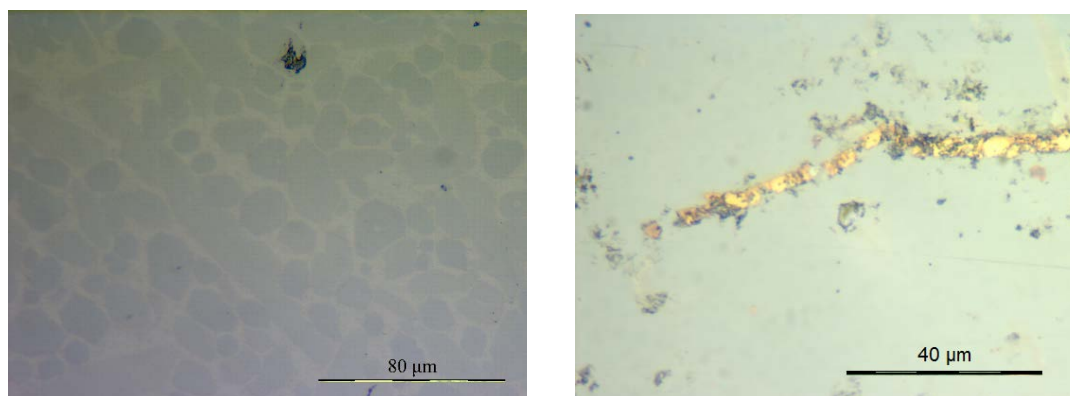


Fig. 37. Inhomogent område A, ZrNiSn. Område B fra ZrNiSn (t.h). Den har ikke blitt til en uniform fase, men ZrNiSn har forskjellige dannet faser.

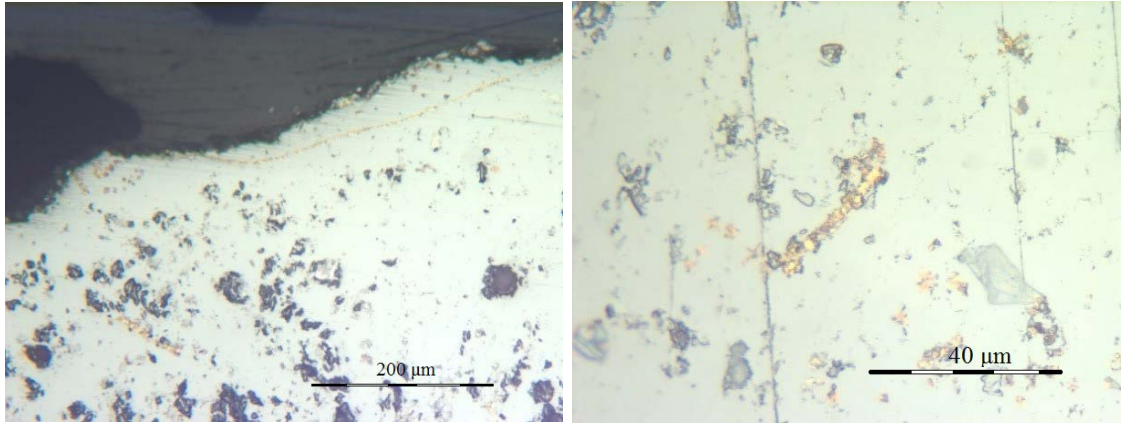


Fig. 38. Område D. Med inhomogene områder med en gylden stripe øverst fra ZrNiSn. Område H (t.h.), med gylden og opak fase fra ZrNiSn.

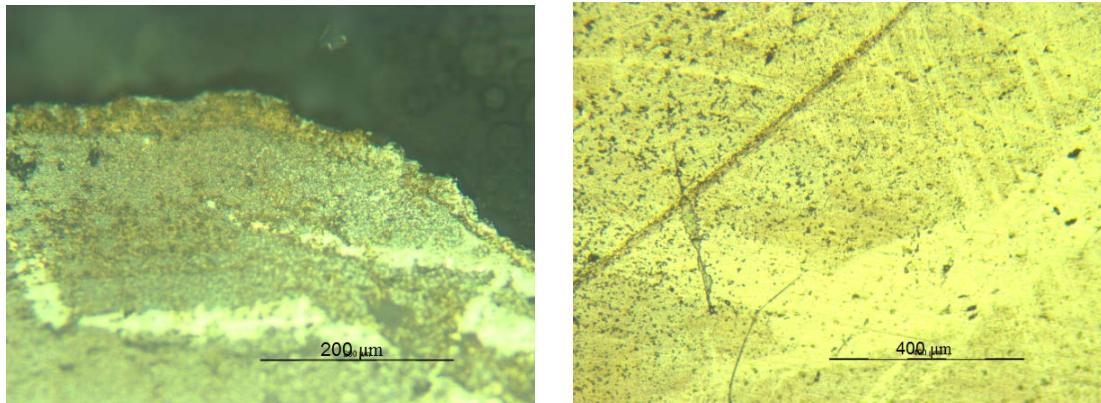


Fig. 39. OM bilde topp (t.v.) og bunn (t.h.) av TiNiSn.

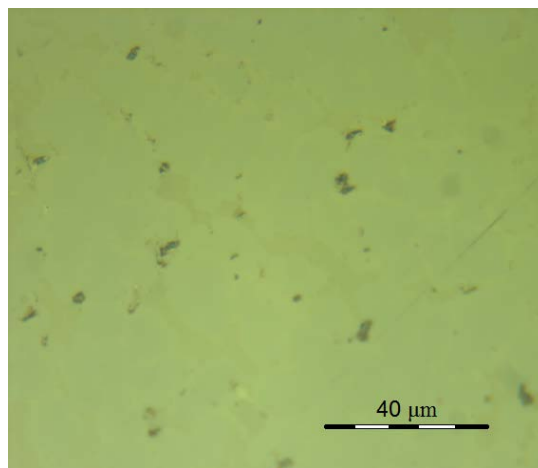


Fig. 40. OM bilde av $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{NiSn}$ i lysmikroskop.

4.3 SEM – Skanning elektronmikroskop

4.3.1 ZrNiSn

Ser på de områdene som ble observert i OM og studerer dem i SEM (Hitachi TM3000) og i ESEM (FEI Quanta 200 F). Her studeres de i begge med EDS med 15 keV.

Observerer at i de inhomogene kornene (område A) i ZrNiSn bulkprøve viser høyt zirkonium innhold i EDS analyse, med bare 12 til 14 atom prosent nikkel og tinn. Observerer også at det er en faseovergang mellom den homogene fasen i hovedmassen og de inhomogene kornene (område A i fig 41). SEM viser at de hvite kornene, samt den «grå» hovedmassen, har tilnærmet halv-Heusler sammensetning. Figur 43 viser korn med ren zirkonium sammensetning.

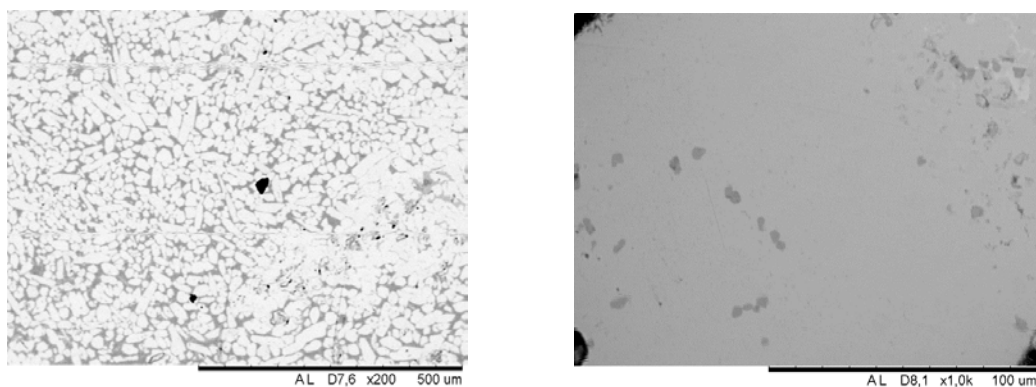


Fig. 41. SEM BSE-bilde av ZrNiSn til venstre: område A er inhomogent med små sorte korn. Til høyre: område D er med 1:1:1 sammensetning.

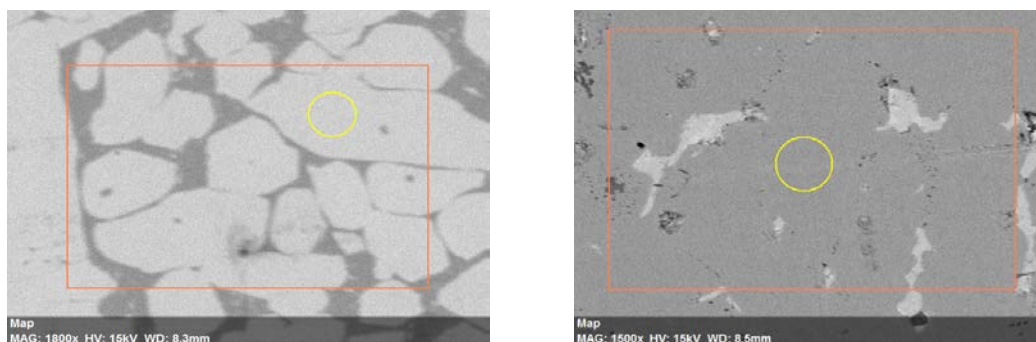


Fig. 42. SEM BSE-bilde av område A-1 (t.v.), med område E, hovedmasse av ZrNiSn prøven.

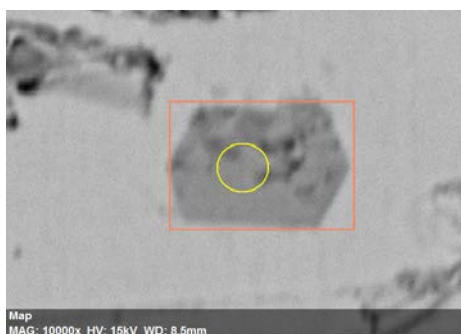


Fig. 43. Område K. Zr-rik krystalitt (t.v.) i ZrNiSn.

4.3.2 TiNiSn

I TiNiSn observeres lignende morfologi, hvor prøven har mange faser og korn som ligger separat i prøven. Kartlegger ulike områder av prøven og observerer at det er mer enn 3 ulike sammensetninger (se fig. 44 og 45). Dette gir utslag i EDS. I EDS i figur 46 og 47 observerer vi at TiNiSn har en hovedmasse med TiNiSn sammensetning og lange bånd med Ti-rik fase. Figur 48, 49 og 50 viser SEM kart med BSE hvor vi har identifisert sammensetningene.

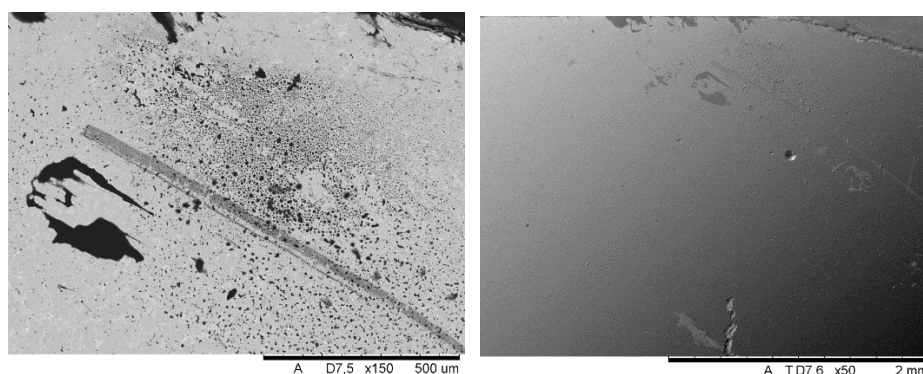


Fig. 44. Oversiktsbilde av toppen av bulkprøven av TiNiSn i SEM. Stripe av Ti-rikt fase i midten. Topologibilde (t.h.) viser oversiktsbilde av prøven (tatt med SE kontrast) i SEM.

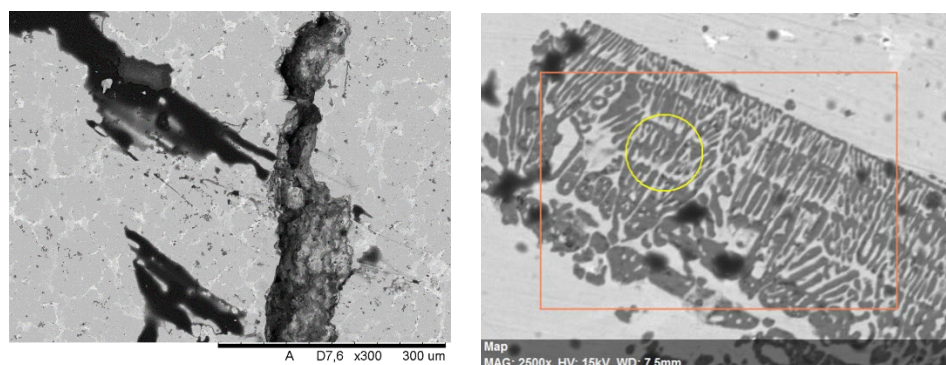


Fig. 45. Oversiktsbilde av midten av bulkprøven av TiNiSn i SEM. Karbonkontaminering til venstre (mørk) og porer ned langs midten. SEM bilde til høyre er Ti-rik område.

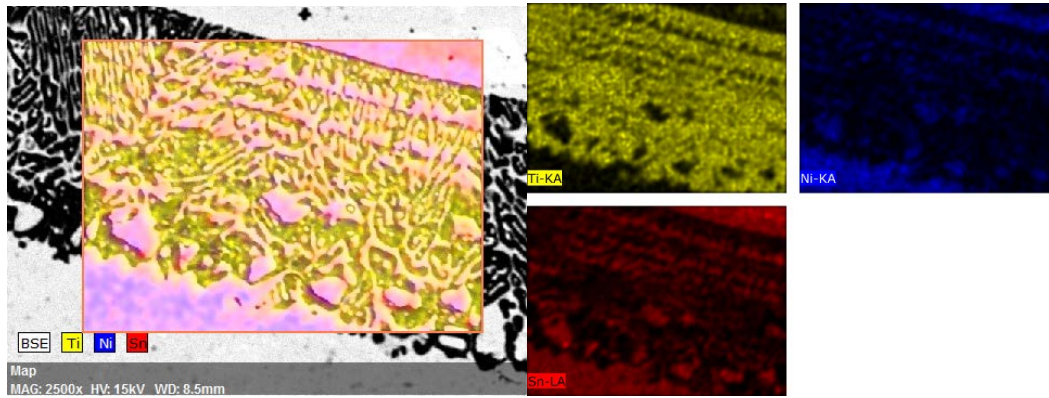


Fig. 46. EDS-kart1 av Ti-rik bånd i bulkprøve TiNiSn. Full kartlegging (t.v.) og filtrerte bilder for hvert grunnstoff (t.h.). Kartlegging av disse båndene viser at det er tilnærmet ren Ti fase (gul-Ti, blå-Ni og rød-Sn).

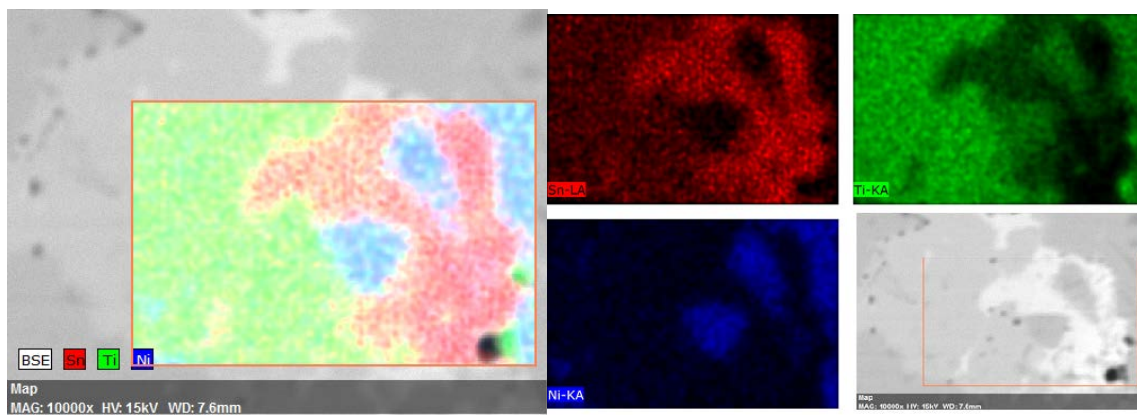


Fig. 47. EDS-kart 2 av TiNiSn. Full kartlegging (t.v.) og filtrerte bilder for hvert grunnstoff (t.h.) (grønn-Ti, blå-Ni og rød-Sn).

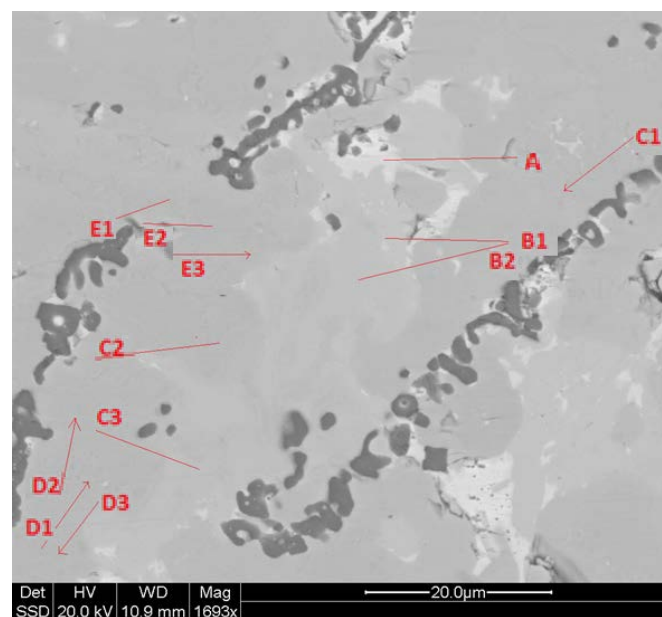


Fig. 48. TiNiSn SEM kart 1. Mørke områder er Ti. A er Sn, B har en sammensetning nær Ti_2Sn_3 , C er Ti_6Sn_5 , D og E er Heulser faser.

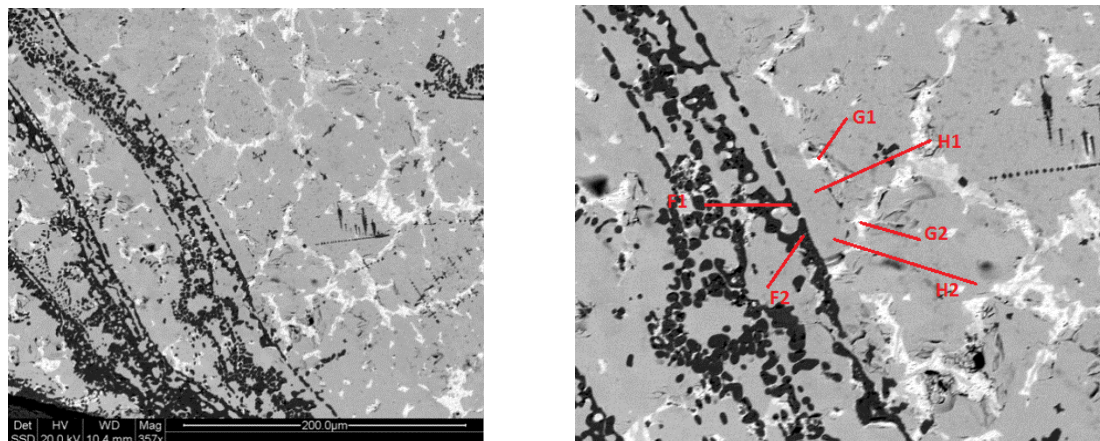


Fig. 49 TiNiSn SEM kart 2. med utsnitt (t.h.). F er Ti rik fase. G er Sn og H er Ni-rik heusler.

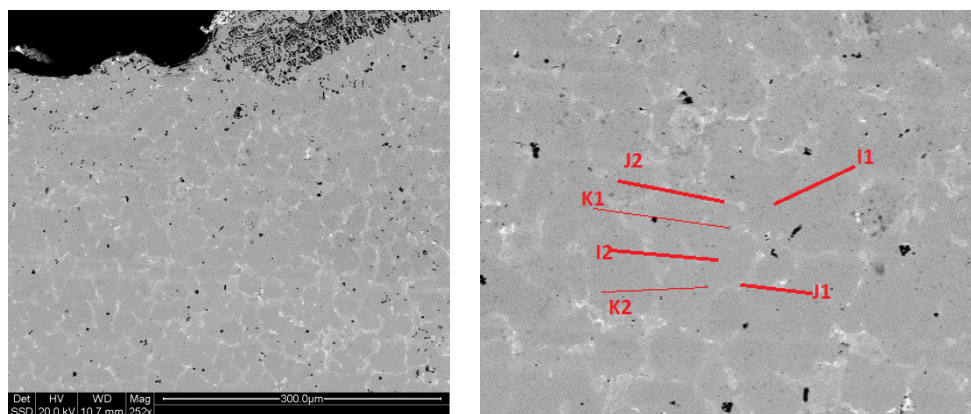


Fig. 50. TiNiSn SEM kart 3. Utsnitt (t.h.). Områdene kalt I har HH sammensetning. J har sammensetning nær Ti_6Sn_5 og K er Ni-rik Heusler.

Prøven ser ut til å ha krystallisert ut i flere faser. Sammensetningen av disse varierer i SEM-analysen, men hovedmassen er den nominelle sammensetningen til ABC halv-Heusler. Den har bånd med Ti-fase, en lys grå fase C og J med sammensetning Ti_6Sn_5 , samt en Ni-rik Heusler-fase $\text{Ti}_{0,3}\text{Ni}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}$.

4.3.3 (Ti_{0,5}Zr_{0,5})NiSn

I SEM-analysen av (Ti_{0,5}Zr_{0,5})NiSn observerer vi en litt annerledes morfologi (se fig. 51). Her har den ikke krystallisert som enkeltkorn eller faser. De har en mer langtrekkende ordning. Kartlegging med EDS av prøven (fig. 54 og 55) viser at mellom disse lange strukturene ligger faser rik på Ti og Sn.

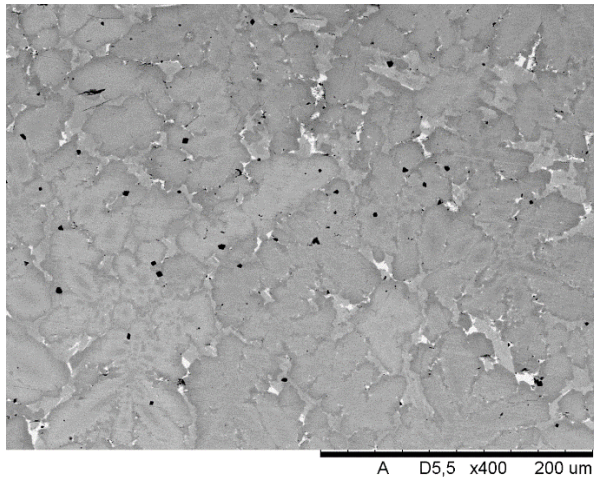


Fig. 51. Område 2 SEM bilde av (Ti_{0,5}Zr_{0,5})NiSn i SEM.

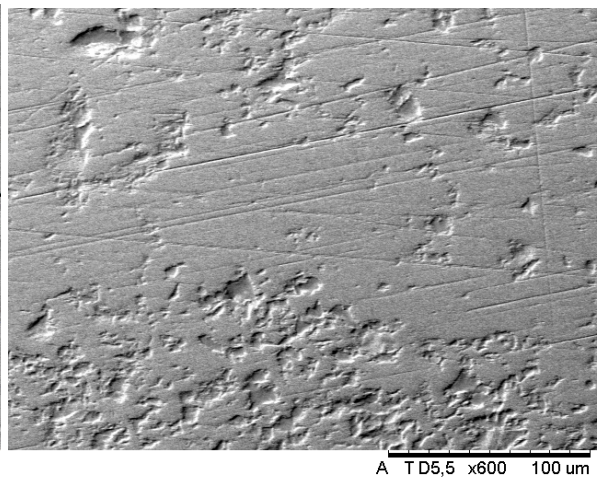


Fig. 52. Topologibilde med SE i SEM.

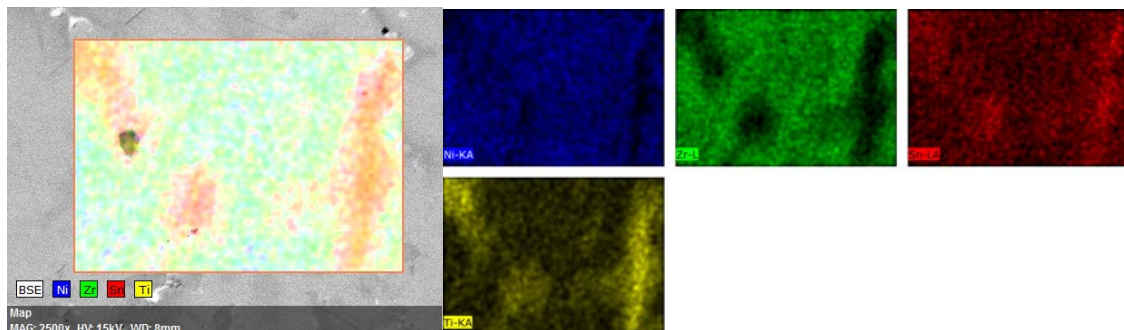


Fig. 53. EDS-kart 1 av dendritt. Full kartlegging (t.v.) og filtrerte bilder for hvert grunnstoff (t.h.).

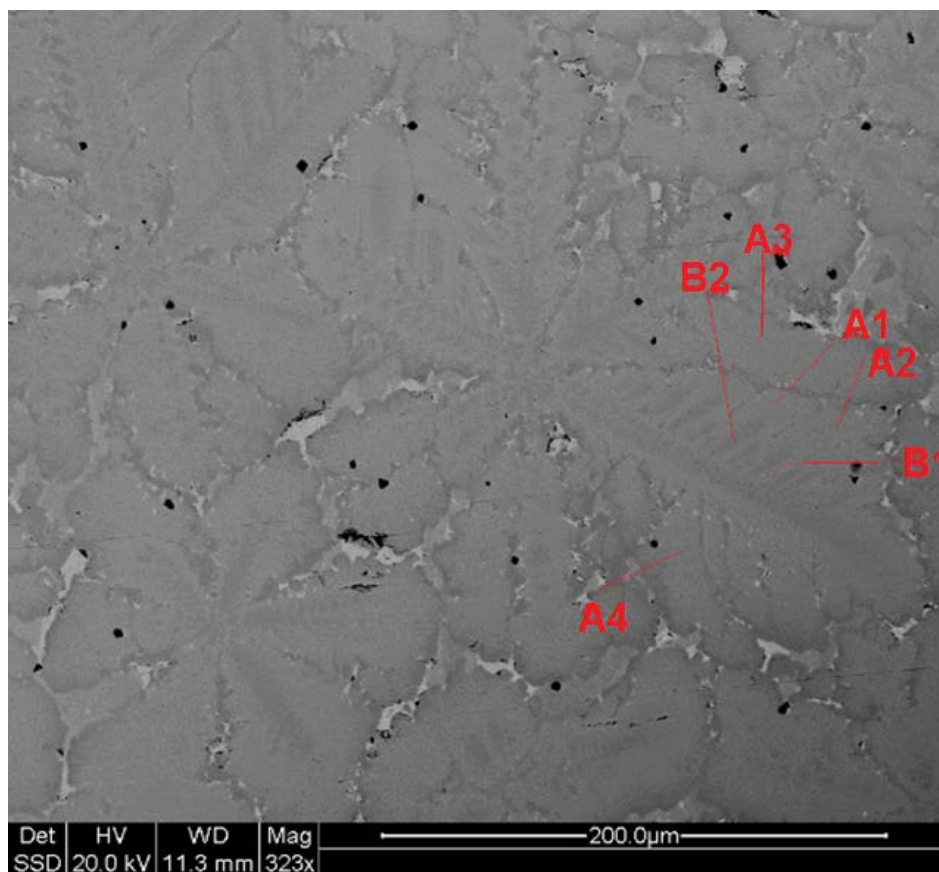


Fig. 54. Bilde (Ti,Zr)NiSn kart 1 fra ESEM. Områdene markert med A er 2-grads forgrening i dendritt og inneholder Zr-rik HH. Områder markert B er primærforgrening inni dendritter og er Zr og Ni-rike.

Tabell 3. Liste over punktanalyse resultater i (Ti,Zr)NiSn SEM kart 1.

Navn	Ti (At. %)	Feil (%)	Zr (At. %)	Feil (%)	Ni (At. %)	Feil (%)	Sn (At. %)	Feil (%)
A1	06.51	0.12	44.39	1.60	27.06	0.78	22.04	1.03
A2	05.12	0.09	57.49	2.00	20.38	0.49	17.00	0.85
A3	07.14	0.13	37.35	1.38	31.26	1.56	24.25	1.10
A4	06.29	0.12	46.43	1.67	26.18	0.81	21.10	1.05
B1	06.71	0.13	42.42	1.74	31.04	0.96	19.83	1.01
B2	06.58	0.12	44.99	1.62	29.55	1.53	18.89	1.00

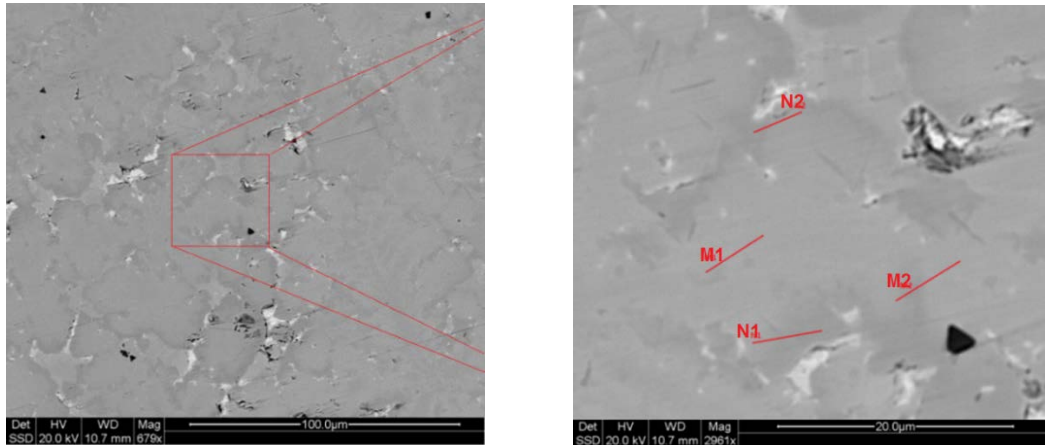


Fig. 55. SEM kart 2 (Ti,Zr)NiSn utsnitt av midten av bulkprøven. M er $\text{Ti}_{0,1}\text{Zr}_{0,2}\text{Ni}_{0,33}\text{Sn}_{0,33}$. Områdene merket N er rike på titan og har $\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,09}\text{Ni}_{0,33}\text{Sn}_{0,33}$ sammensetning.

I ESEM ser man tydeligere krystallveksten i prøven. Den har grodd dendritter. Dendritter (fra gresk og betyr «trær») er krystaller som gror en tre-lignende form. Ser også tydelig i figur 56 at man noe steder på prøven har skåret igjennom krystallene på et annet plan. I EDS-kart av disse og finner vi at Ti og Sn ligger mellom «armene» i dendrittene (se fig. 57). Observerer at dendrittene inneholder lite Sn og Ti. Det er derimot TiSn-type fase mellom dendrittene, mens armene er en Zr-rik halv-Heusler sammensetning.

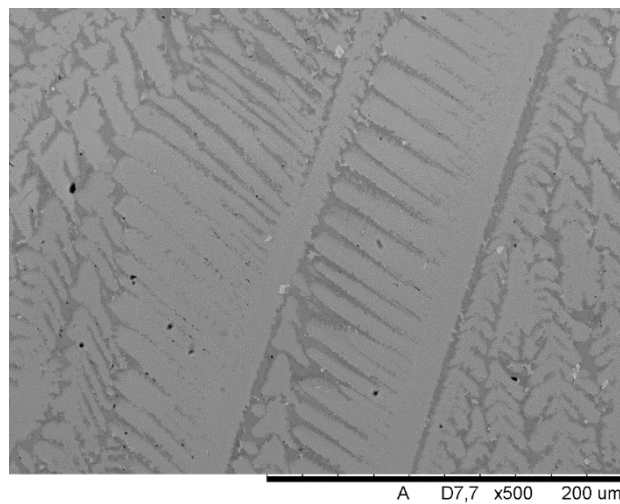


Fig. 56. Dendritvekst i bulkprøven av (Ti,Zr,Hf)NiSn.

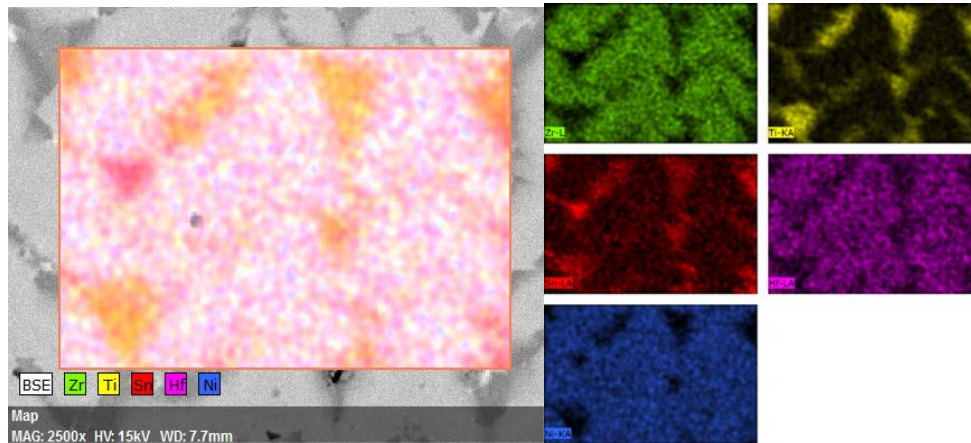


Fig. 57. Bilde av dendritt 2. Andre steder skjærer prøveflaten andreledes og dendrittene får en annen form. (Grøn-Zr, gul-Ti, rød-Sn, lilla-Hf og blå-Ni).

4.4 TEM – Transmisjons elektronmikroskop

4.4.1 TEM av ZrNiSn

I TEM viser EDS at pulverprøven av ZrNiSn at mikrostrukturen heller ikke er én enkelt fase. Bildene under er mørkfeltbilder (DF) og bekrefter at kornet ikke er en én-krystall, men har flere orienteringer. Etter å ha studert sammensetningen i prøven fant vi ut at den med høy sannsynlighet har et høyt innhold av fasen ZrNiSn.

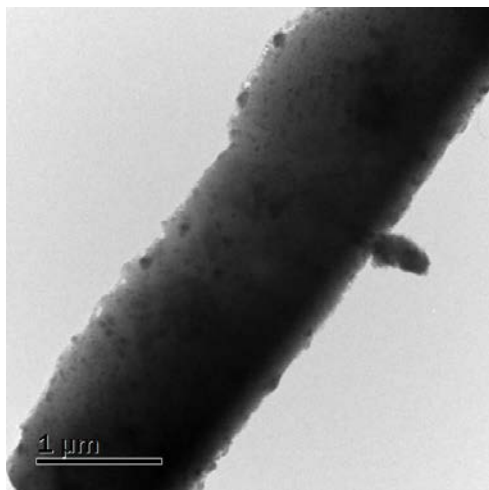


Fig. 58. BF bilde i TEM av ZrNiSn.

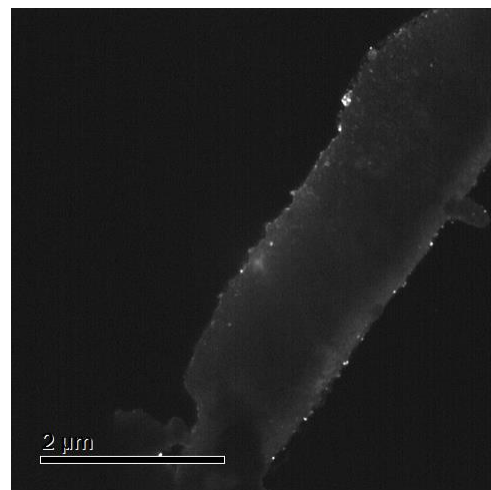


Fig. 59. DF bilde av (020) refleks. Ned en høy soneakse [001].

Den har tilsvarende d-verdier som kan sees med røntgendiffrakson (XRD). Hvor de største planavstandene som kan sees med elektrondiffraksjon er; $111,200=020=002$, 220 og 222 .

Tabell 4. Reelle og resiproke gitteravstander i ZrNiSn.

<i>Nr.</i>	<i>d-avstand (nm)</i>	<i>Theta (2Θ)</i>	<i>int.</i>	<i>hkl</i>	<i>multi.</i>	<i>1/d (nm⁻¹)</i>
1	0.3543	25.120	149.0	1 1 1	8	2.8224
2	0.3068	29.080	441.6	2 0 0	6	3.2594
3	0.2169	41.600	1000.0	2 2 0	12	4.6104
4	0.1850	49.220	65.3	3 1 1	24	5.4054
5	0.1771	51.560	122.2	2 2 2	8	5.6465
6	0.1534	60.280	159.7	4 0 0	6	6.5189
7	0.1408	66.360	23.9	3 3 1	24	7.1022
8	0.1372	68.300	161.0	4 2 0	24	7.2886
9	0.1253	75.900	315.0	4 2 2	24	7.9808
10	0.1181	81.440	12.3	5 1 1	8	8.4674

Vippeserie av ZrNiSn er illustrert i bildene under (fig. 60-62). Diffraksjonsbildene viser mange ekstra reflekser som kan bety at man er nær en annen fase i TEM, eller at analyseområdet er polykrystallinsk og man observerer svake reflekser fra andre orienteringer i tillegg. Vi ser over at refleksjonen fra krystallplanene i prøven samsvarer med de teoretiske diffraksjonsmønstrene. Bekrefter det ved å sjekke vinkelen vi har vippet $\cos(a, b) = \frac{a \cdot b}{|a| \cdot |b|}$

I teorien skal [001] til [104] være $4(\sqrt{17})/17 = 14,03$ grader og fant at det var 14,1 °.

[001] til [103] = $0,3\sqrt{10} = 18,43$ grader og fant at det var 18,5 °.

[001] til [102] = $0,4\sqrt{5} = 26,56$ ° og fant det å være vippet 26,6 °.

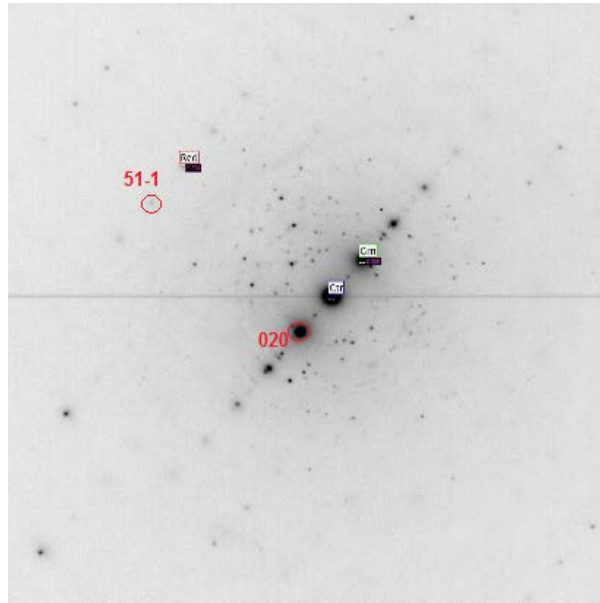


Fig. 60. Diffraksjon 1 Ned [104] tatt med TEM, ser her (020) og (51-1) refleksen. Diffraksjonsbildene er her invertert og svake intensiteter er fremhevet ved å opphøye intensiteten i -1/3.

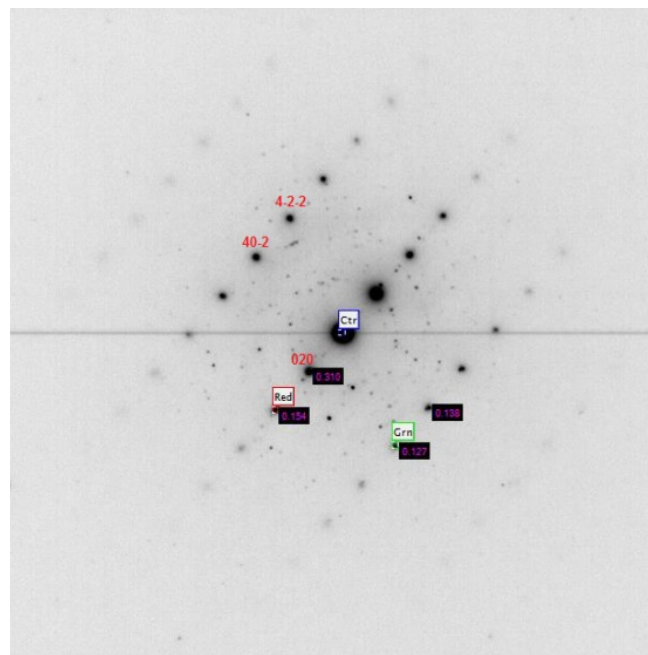


Fig. 61 Diffraksjon 2, ned [102] av ZrNiSn med TEM.

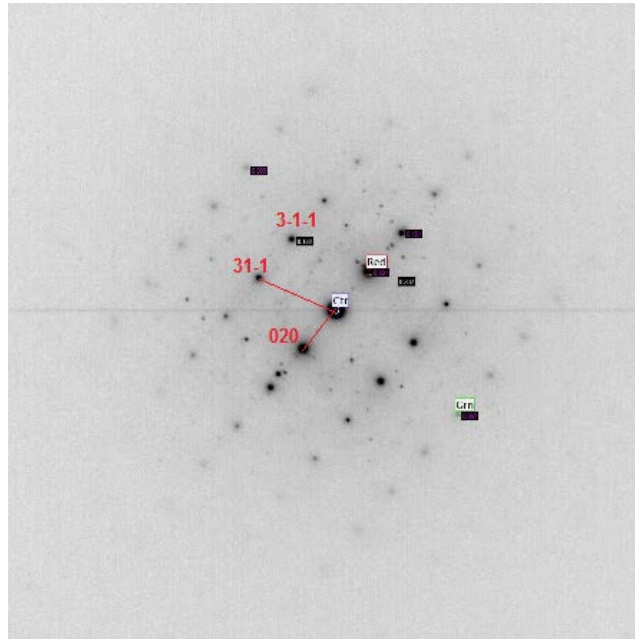


Fig. 62 Diffraksjon 3, Ned [103] av ZrNiSn med TEM.

I prøven av ZrNiSn undersøker vi også om den har lik sammensetning ved bruk av EDS i TEM og STEM. Her observerer man flere korn med høy nikkelskonsentrasjon, hvorav noen har 1:2:1 forhold (ZrNi_2Sn). Områder langs eggen kan se ut som er blitt selektivt etset (se fig. 63 under) og har fått en overflate topografi. Dette kan skyldes enten fortrinnsvis argon-etsing av en krystallorientering under prøvepreparering (lettere ioneesting av en spesifikk krystallorientering).

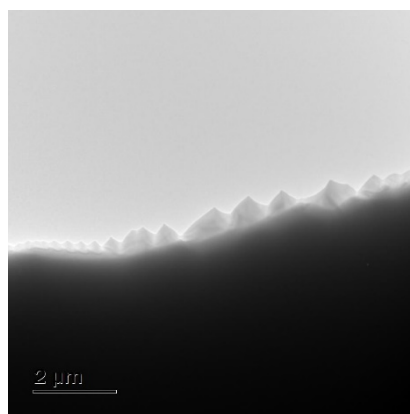


Fig. 63 Ioneetset kant av prøve, taggete effekt.

Tar også noen lysfelts (BF) og mørkefelts (DF) bilder hvor det dukker opp streker på eggen som kan være på grunn av foretrukket ioneetsing (fig. 64). DF bildet (t.h.) viser at det mørke området i LF bildet har en annen orientering av krystallene.

Det kan være på grunn av tykkelsesforskjell langs kanten (thickness fringe) som ser forskjellig ut (og gir kontrast) når den vippes. Strekene kan komme av krystalltvillinger som gjøre at samme krystallorientering har forskjellig avstander i diffraksjonsmønsteret. Det kan også komme av at prøveområdet er «bøyd» som vil gjøre at det ser ut som områdene har ulik orientering i DF. Det kan også være på grunn av en faseendring i dette området, som kan testes ved å skanne den i EDS, eller ved å se etter en krystallorientering i de områdene man tror er «like», ved samme vinkel. Observere at området har samme krystallstruktur og ingen forskjell i fasen, men er et polykrystallinsk område med tykkelsestreker. Tar også og kartlegger korn med EDS i STEM og oppdager noen forurensinger blant annet Mangan (se fig. 65).

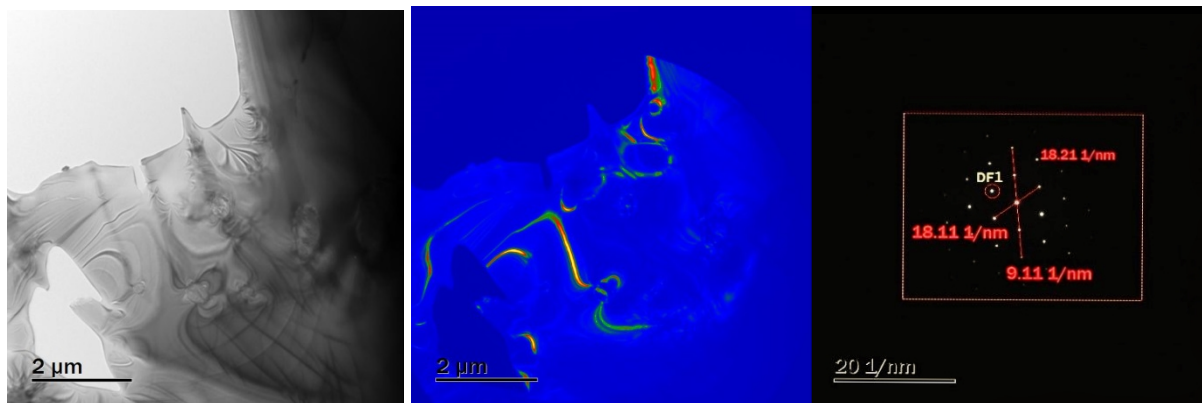


Fig. 64 Lysfeltsbilde i TEM får streker (t.v.). Mørkfeltbilde områder i blått (midten), rødt er her områder som har samme krystallorientering (111) i illustrert med diffraksjonsbildet (t.h.) ned [111] soneaksen.

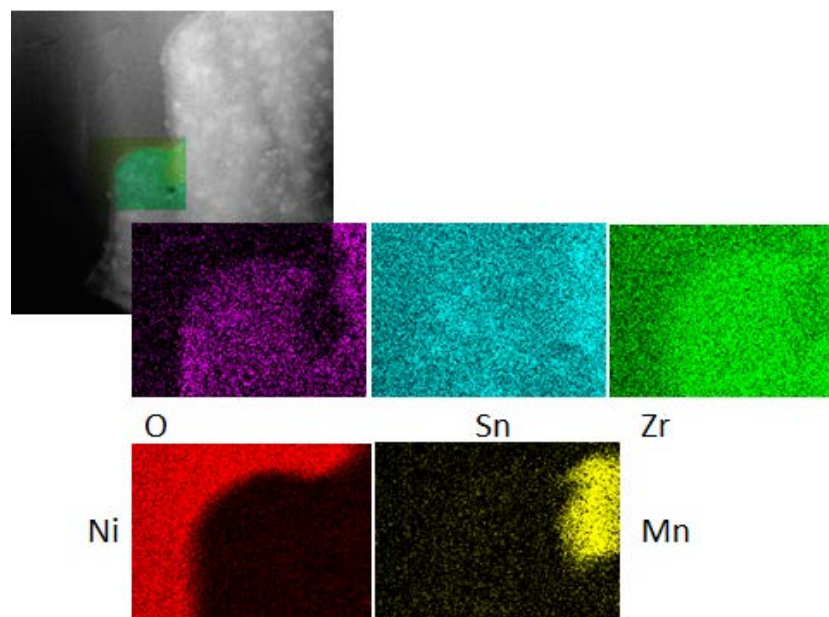


Fig. 65. STEM av korn grense i ZrNiSn. Viser forurensinger av Mn i TEM.

4.4.2 TEM av TiNiSn

I figur 66 ser vi et TEM-bilde av TiNiSn, her observerer vi at prøven har en ganske tykk egg. Her er mørke-deler tykke og lyse-deler er tynne. Strekene man ser ved lav forstørrelse er typisk korn eller faser med ulik krystallorientering. De mest vanlige fasene er igjen langs kanten og har HH sammensetning i EDS. Ser at den Ti rike fasen som var observert i SEM også er tilstede i TEM (tabell 5).

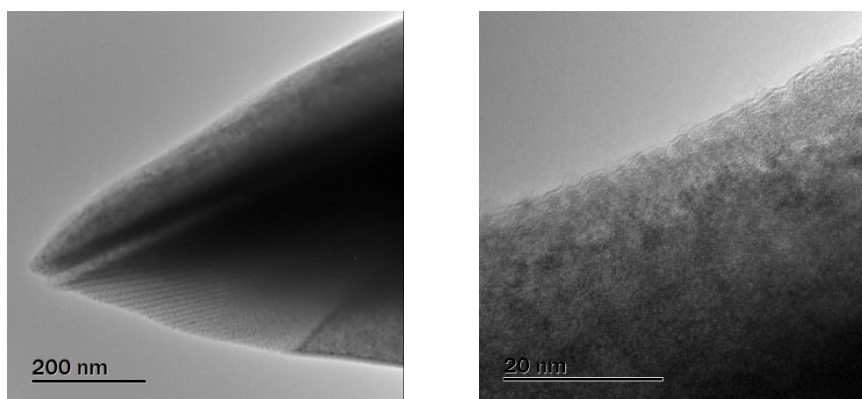


Fig. 66. TEM bilde av TiNiSn. Bilde av TEM-prøven ved lav- (t.v.) og høy forstørrelse (t.h.).

Tabell 5. Titan-rik fase i TiNiSn.

Grunnstoff *At. %* *Feil (%)*

<i>Ti</i>	93,08	1.70
<i>Ni</i>	3,54	0.07
<i>Sn</i>	3,38	0.07

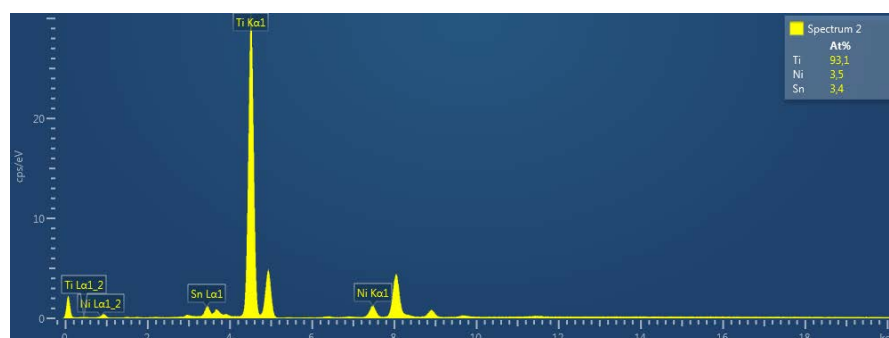


Fig. 67. Ti rik fase i TEM av TiNiSn.

Diffraksjonsbildene i figur 68 til 71 er en vippeserie av korn med HH sammensetning i TiNiSn. Vi bekrefter vi at disse har kubisk bravaisgitter og har riktige planavstander som samsvarer med tabulerte verdier (se appendiks B). Vi tar også dataene fra disse og projiserer diffraksjonsrefleksene ned i planet i figur 72. Denne illustrer hvor mange reflekser vi får i hver orientering og hvor godt de treffer med planavstandene i vippeserien.

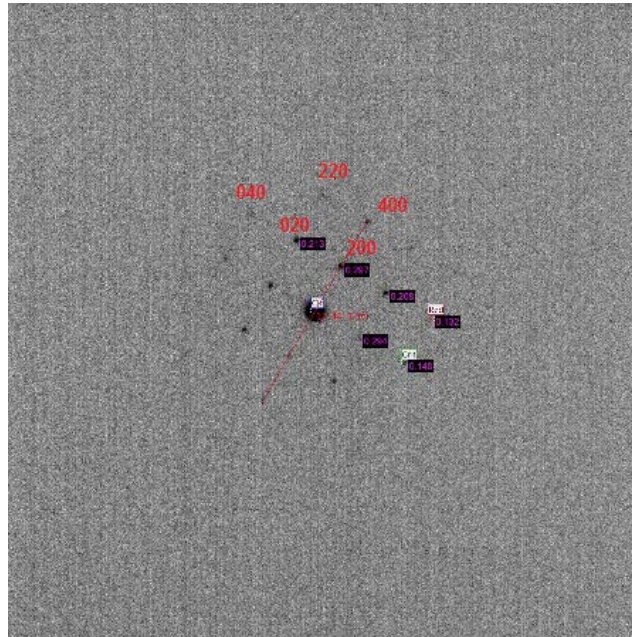


Fig. 68. DP 1 [100]. $D = 0.295 \text{ \AA}$ (t.v) fra TEM

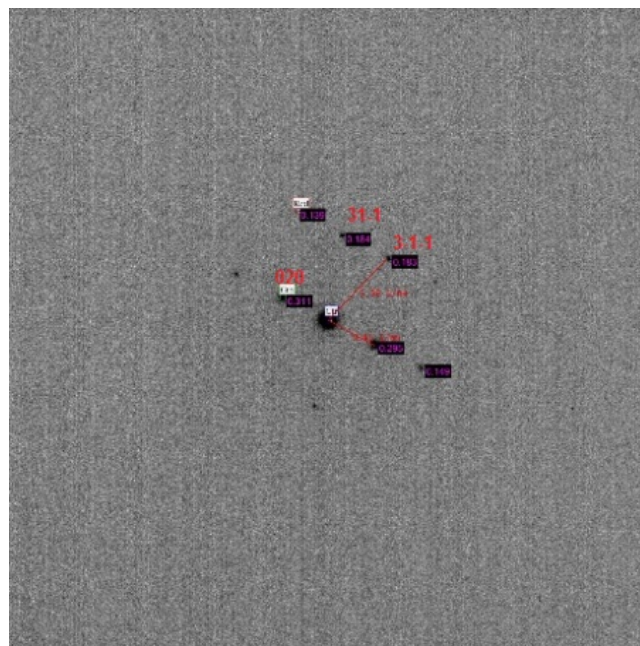


Fig. 69. DP 2 [103], vippet 19.3° , teoretisk til 18.4 grader.

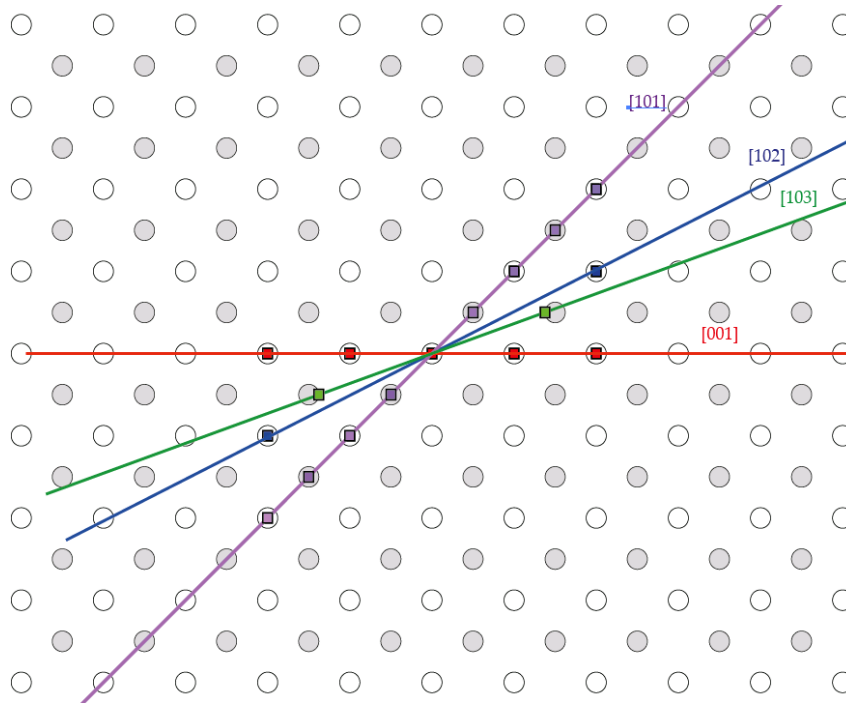


Fig. 72. Projisert bilde av diffraksjonsrefleksene i TiNiSn om vi vipper slik vi gjorde i TEM. Ser at 103 bommer med den teoretiske og at vi ser relativt få reflekser i noen. Hvite prikker er reflekser i planet og grå er ut/inn av planet.

4.4.3 TEM av $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{NiSn}$

Deler av prøven i TEM er halv-Heusler og mesteparten av bulkprøven har nominell HH-sammensetning som i tabell 7. Vippeserien i figur 75 til 77 illustrerer at korn med HH-sammensetning i $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{NiSn}$ har riktig struktur. Andre områder har også HH-sammensetning i EDS, men som ikke er den nominelle og har enten et overskudd med Ti eller Zr. Dette er i samsvar med fase-separasjonen som vi observerte i SEM (se kapittel 4.3.3) Høyoppløsningsbilder i TEM, som figur 73, lar en også simulere diffraksjonsmønstre. Slike Fouriertransformeringer (t.h. i figur 73) viser at kornet er krystallinsk. Dette er ikke like nøyaktig som elektrondiffraksjon i TEM og gir mer bakgrunnsstøy fordi man bare simulerer diffraksjon og ser på et lite område.

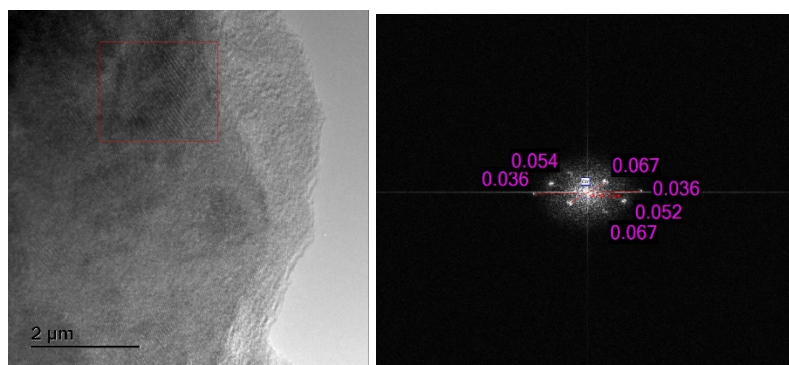
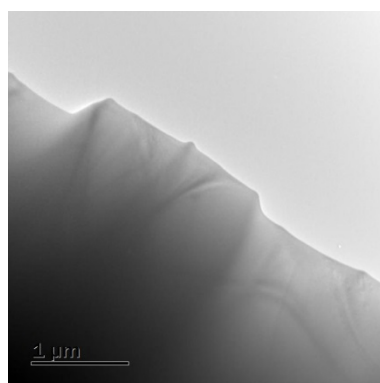


Fig. 73. Bilde av korn i pulverprøve av (Ti,Zr)NiSn. Utsnitt av korn viser en Fouriertransformering av utsnitt i bilder (t.h.), reflekser er i nm^{-1} .

Tabell 7. EDS analyse (Ti,Zr)NiSn med nominell sammensetning.



Grunnstoff *Atom %* *Feil (%)*

<i>Ti</i>	14,64	0.32
<i>Ni</i>	32,91	0.63
<i>Zr</i>	18,73	0.37
<i>Sn</i>	33,72	0.81

Fig. 74. Område med HH sammensetning i $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{NiSn}$.

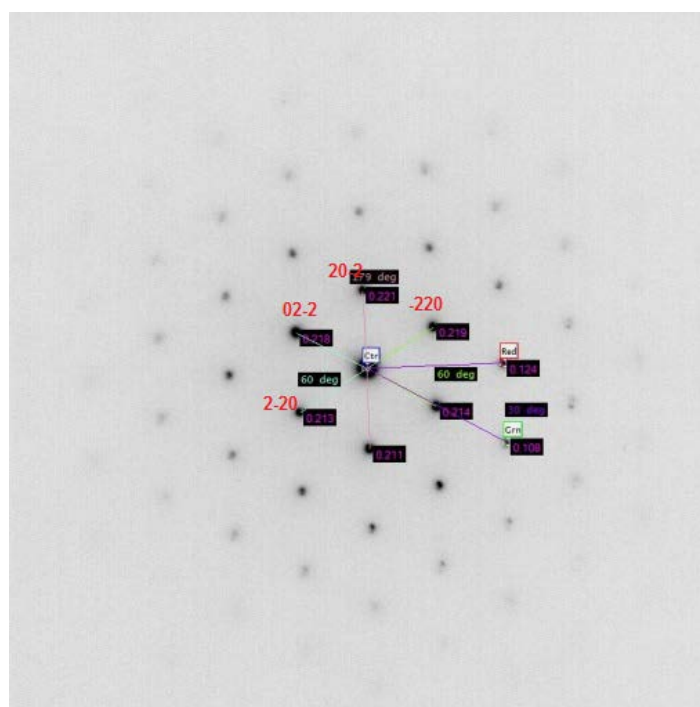


Fig. 75. DP 1 i $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{NiSn}$ ned: $[111]$. Tatt med TEM.

4.4.4 (Ti,Zr,Hf)NiSn i TEM

Hovedparten av (Ti,Zr,Hf)NiSn prøven har halv-Heulser sammensetning. De fleste er en type HH-sammensetning som ikke er den nominelle som i figur 78 (under). Noen har mer Ti enn Zr og visa versa slik som i (Ti_{0,5}Zr_{0,5})NiSn. Finner Ni-rike Heusler-korn (figur 79) og noen områder som er oksiderte. Dette kan være fordi TEM-prøven har vært ionetset. Figur 80 til 82 illustrerer en vippeserie av (Ti,Zr,Hf)NiSn som viser at prøven har riktig krystallstruktur.

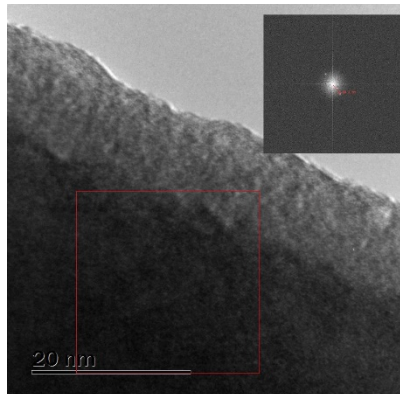


Fig. 78. Område med HH sammensetning.

Merket område er fouriertransformert

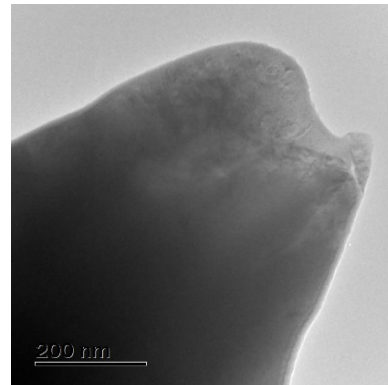


Fig. 79. Korn med Ni-rik Heulser,

Tabell 8. TEM EDS analyse. Ti rik og Ni rik sammensetning.

<i>Grunnstoff</i>	<i>Spekter HH</i> (At. %)	<i>Feil (%)</i>	<i>Spekter Ni rik</i> (At. %)	<i>Feil (%)</i>
Ti	21,49	0,64	19,07	0,38
Ni	31,12	0,62	42,03	0,79
Zr	3,59	0,07	4,51	0,09
Sn	34,83	0,87	32,97	0,82
Hf	0,86	0,01	1,42	0,02
O	8,11	0,25	0,00	0,00

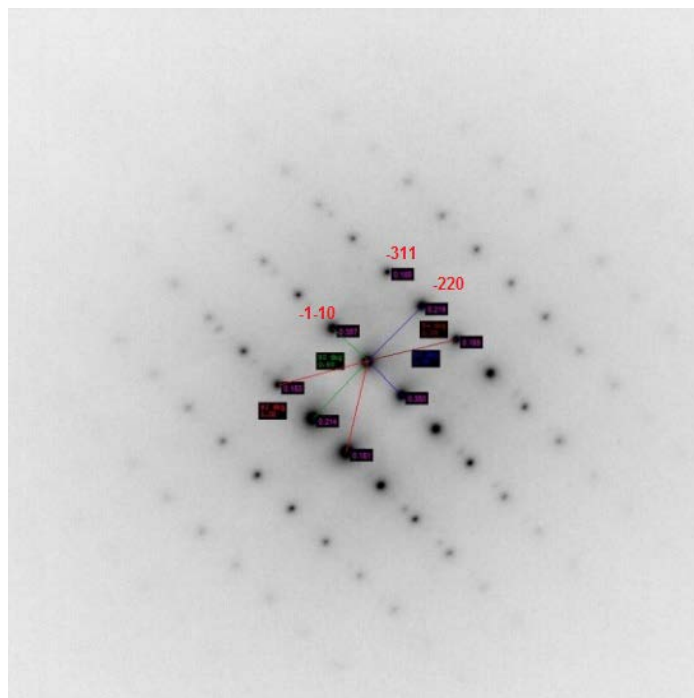


Fig. 82. Diffraksjon 3 av (Ti,Zr,Hf)NiSn ned [112]. Vippet 35.6 grader, teoretisk vippet: 35.3.

Vi tar diffraksjonsbildene projiserer refleksene ned i planet i figur 83 for å illustrere hvor mange reflekser vi får i hver orientering og hvor godt de treffer med planavstandene i vippeserien.

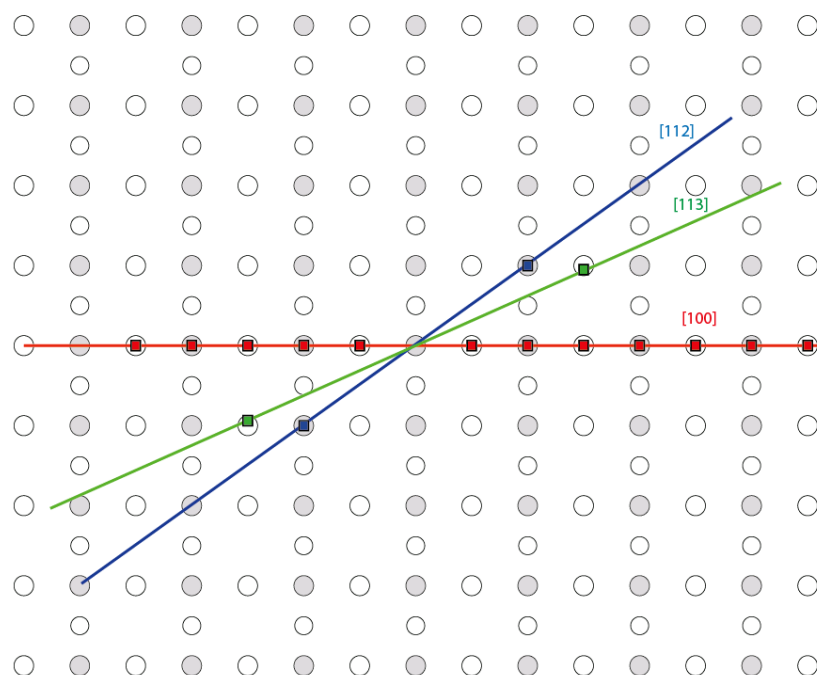


Fig. 83. Projisert bilde av diffraksjonsrefleksene i (Ti,Zr,Hf)NiSn om vi vipper slik vi gjorde i TEM. Ser at 113 bommer med den teoretiske og at vi ser relativt få reflekser i den og i 112. Hvite prikker er reflekser i planet og grå ut/inn av planet.

Overstruktur

I (Ti,Zr,Hf)NiSn finner man blant annet korn med sammensetning $(\text{Ti}_{0.67}\text{Zr}_{0.32}\text{Hf}_{0.1})\text{NiSn}$. I vippeserie av denne observerer man at den har riktig bravaisgitter som passer en HH, men den får ekstra reflekser i diffraksjon. Disse er ikke hovedreflekser, men er tydelig relatert til de andre refleksene som i fig. 84. Her observerer vi ekstra reflekser langs 111 retningene. Vippeserie av denne er i figur 80-83 samt 84-86 og overstrukturen manifesterer seg i alle unntatt ned [100] i fig. 80. Dette kan antageligvis bety at det forekommer en tripling av romdiagonalen i en kubisk gitterstruktur, hvor atomene i posisjon A legger seg periodisk som Ti og Zr/Hf (TEM-bilde av prøven finnes i appendiks B fig. 155). En ny prøve med denne nominelle sammensetningen ble laget. Denne bulkprøven ble varmebehandlet ved 850 °C i 4 dager, men i XRD viser den ikke dette fenomenet slik som i TEM. Selv om vi ikke ser det her (se fig. 87) så er TEM et mye kraftigere verktøy for å vise overstrukturer. [36]

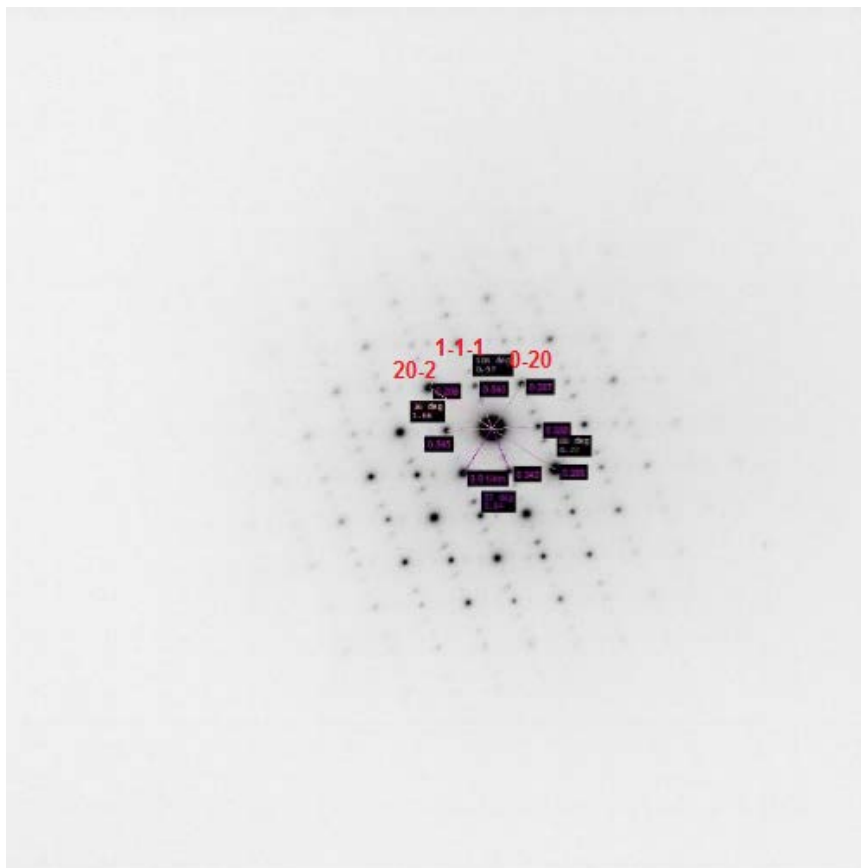


Fig. 84. Diffraksjon 2 ned [101] (110 ekvivalent).

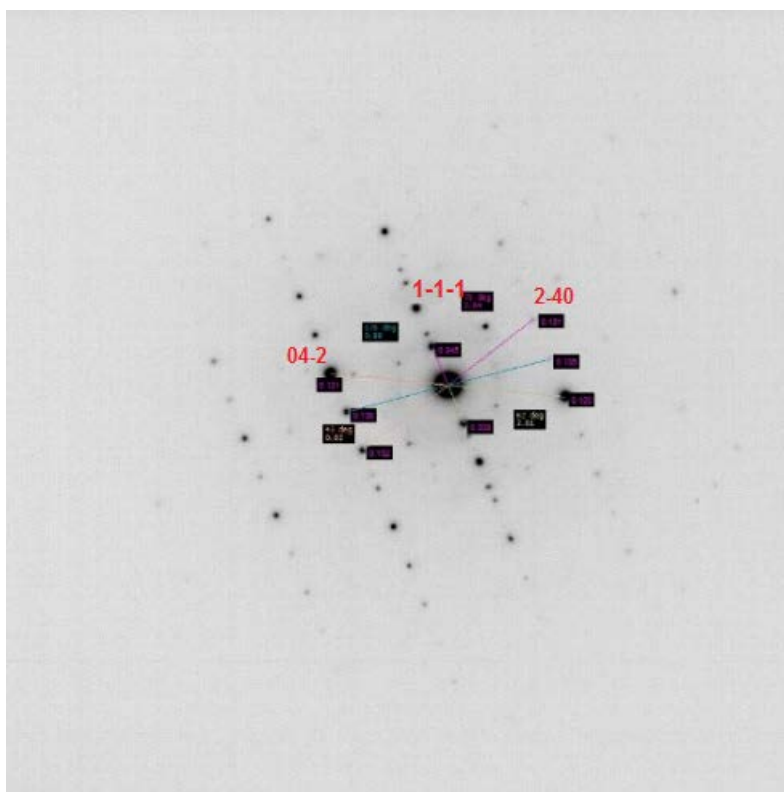


Fig. 85. Diffraksjon 3 ned [112]. Vippet 20 grader, teoretisk vippet 19.5 grader.

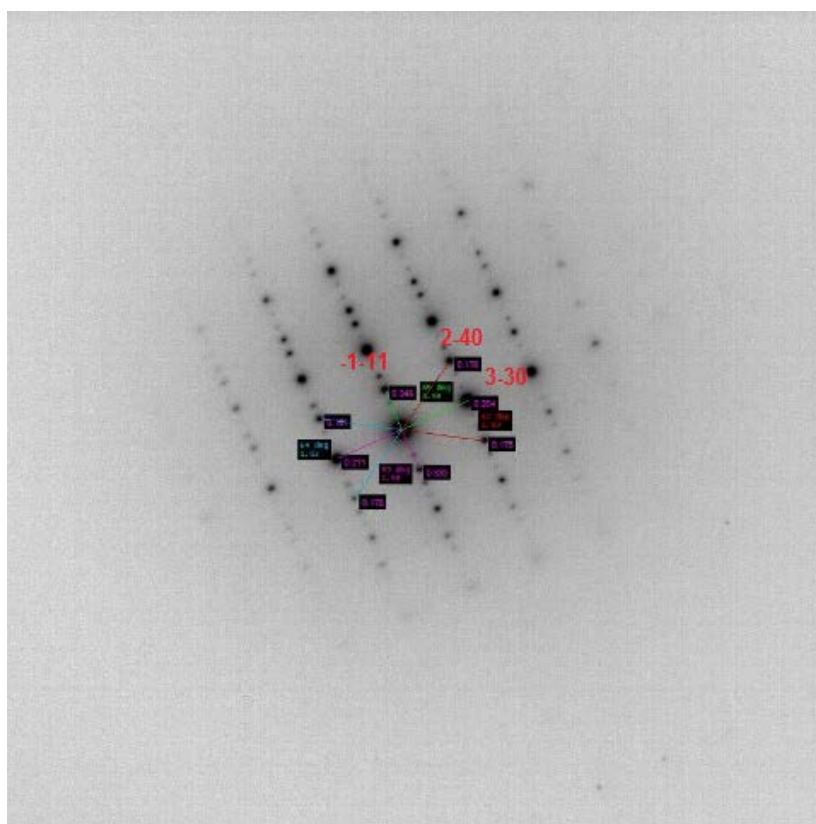


Fig. 86. Diffraksjon 4 ned [213] vippet 29.1 grader, teoretisk vippet 30,0 grader.

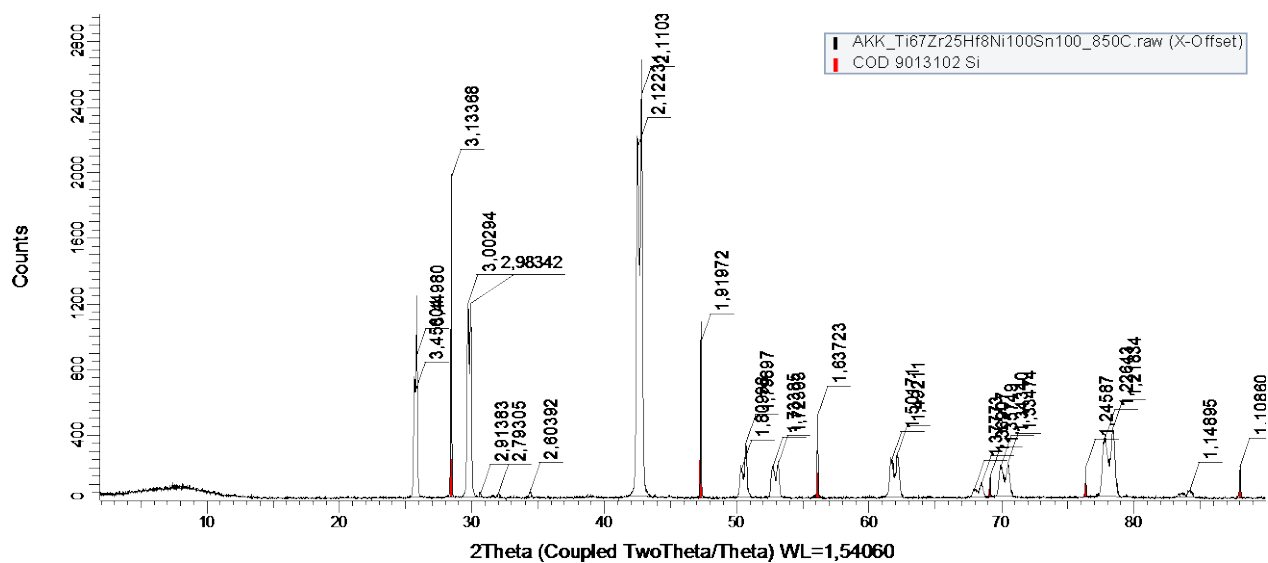


Fig. 87. XRD av $(\text{Ti}_{0.67}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.08})\text{NiSn}$, varmebehandlet ved 850 C. Ser her doble toppe, men ikke overstruktur, (200)-toppen er splittet med $d = 3,0029$ og $d = 2,9829$. Dette gir krystallgitterstørrelser på henholdsvis 6,006 Å og 5,965 Å.

4.4.5 TEM av pulverprøve $(\text{Ti}_{0.67}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.08})\text{NiSn}$

Siden vi i observerte denne overstrukturen med elektrondiffraksjon bare i den titanrike fasen av $(\text{Ti},\text{Zr},\text{Hf})\text{NiSn}$ lages en ny med denne nominelle sammensetningen. Her finner vi at den har riktig nominell sammensetning (tabell 9) og vi tar vippeserie av denne, men observerer ikke noen ekstra reflekser ned [110] soneaksen (fig. 91) og finner her ingen overstruktur.

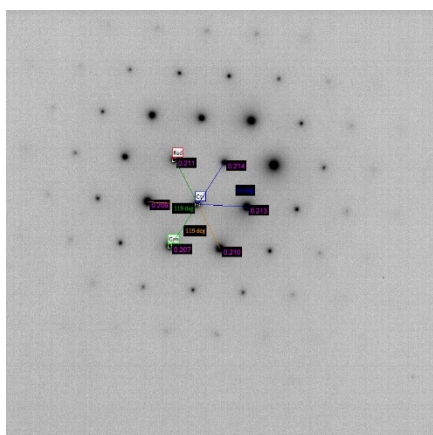


Fig. 88. Diffraksjon 1 ned [111].

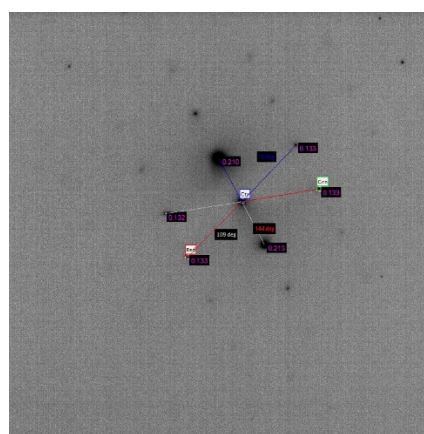


Fig. 89. Diffraksjon 2 ned [105].

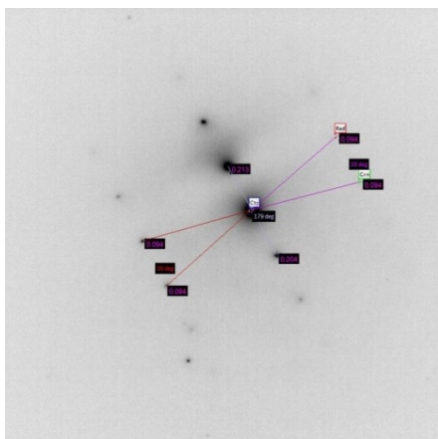


Fig. 90. Diffraksjon 3 ned [315].

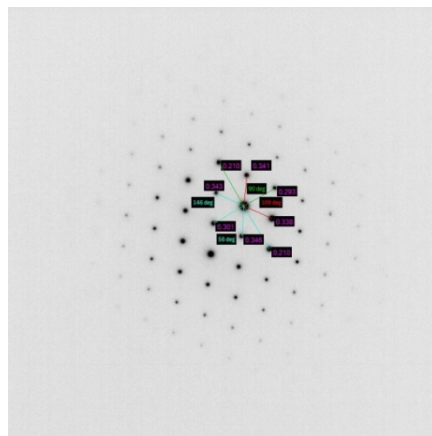


Fig. 91. Diffraksjon 4 ned [110].

Tabell 9. EDS analyse $(\text{Ti}_{0,67}\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,08})\text{NiSn}$

Grunnstoff	Atom %	Feil (%)
Ti	23,51	0,47
Ni	33,06	0,72
Zr	4,46	0,13
Sn	38,66	0,93
Hf	0,32	0,01

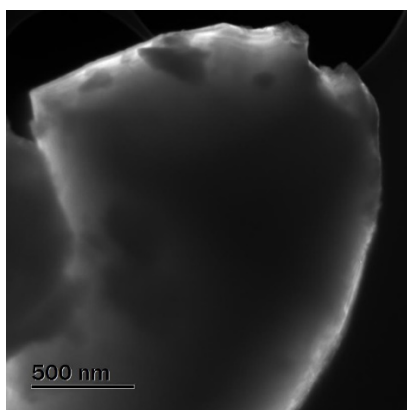


Fig. 92. DF bilde av korngrense av 110 ned 111 med diffraksjon i $(\text{Ti,Zr})\text{NiSn}$.

ALCHEMI av $(\text{Ti}_{0,67}\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,08})\text{NiSn}$

Tester om overstrukturen kan forklares med bruk av ALCHEMI. Siden vi vet at den nominelle sammensetningen til prøven er $(\text{Ti}_{0,375}\text{Zr}_{0,375}\text{Hf}_{0,25})\text{NiSn}$, kan vi si om atomene i enhetscellen har en spesiell posisjon i den. I korn med sammensetning $(\text{Ti}_{0,67}\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,08})\text{NiSn}$ blir det gjort ALCHEMI eksperiment i TEM på denne, men finner at det ikke er noe Ti på Sn plass. Dette gir mening siden de har hver sin plass i NaCl-gitteret. Vi finner også at på Ti-plass går det omtrent 60 at.% Zr. Dette er i tråd men den nominelle ordningen og tilsvarer at den ikke har noen ekstra ordning innad i enhetscellen.

Konsentrasjon C av titan på tinn-plass $C_{\text{Ti,Sn}} = - 4,197 \text{ at\%}$

Konsentrasjon C av titan på zirkonium-plass $C_{\text{Ti,Zr}} = - 58,82 \text{ at \%}$

4.5 XRD – Røntgendiffraksjon

Røntgendiffraktogrammet i figur 93 av ZrNiSn viser innhold av HH fasen og litt av andre faser som Ni, Sn og Zr én-fase, i tillegg til standard Si-fasen som var lagt til analysen av pulverprøven. I TiNiSn observerer man både HH fasen og spor av andre faser som, TiNi, Ni, NiO og Ti (se fig. 94). Den tabulerte verdien av TiNiSn bravaisgitteret er 5,922 Å (2 ganger d-verden av 200-toppen rundt 2 θ lik 30 i diffraktogrammene). Denne prøven viser 5,926 som er veldig lik de tabulerte verdiene.

Diffraktogrammet av $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{NiSn}$ i figur 95 observerer vi at toppene fra halv-Heusler krystallene er de mest intense, men de er også brede. Her har d-verdiene til (200)-refleksene har henholdsvis 3,035 og 2,984 ångstrøm for den høyeste og laveste toppen. Ser også andre faser i prøven som Sn og Ti.

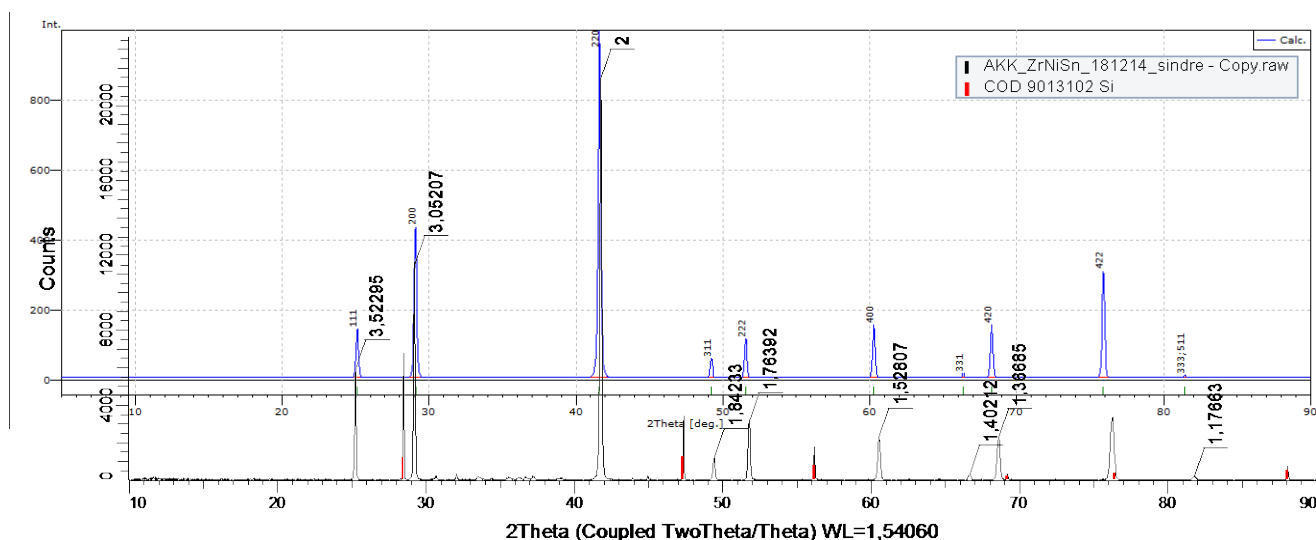


Fig. 93. XRD data fra Pearson's Crystal Data [37] i blå sammenlignet med rådata fra ZrNiSn (sort), Si-topper i rødt.

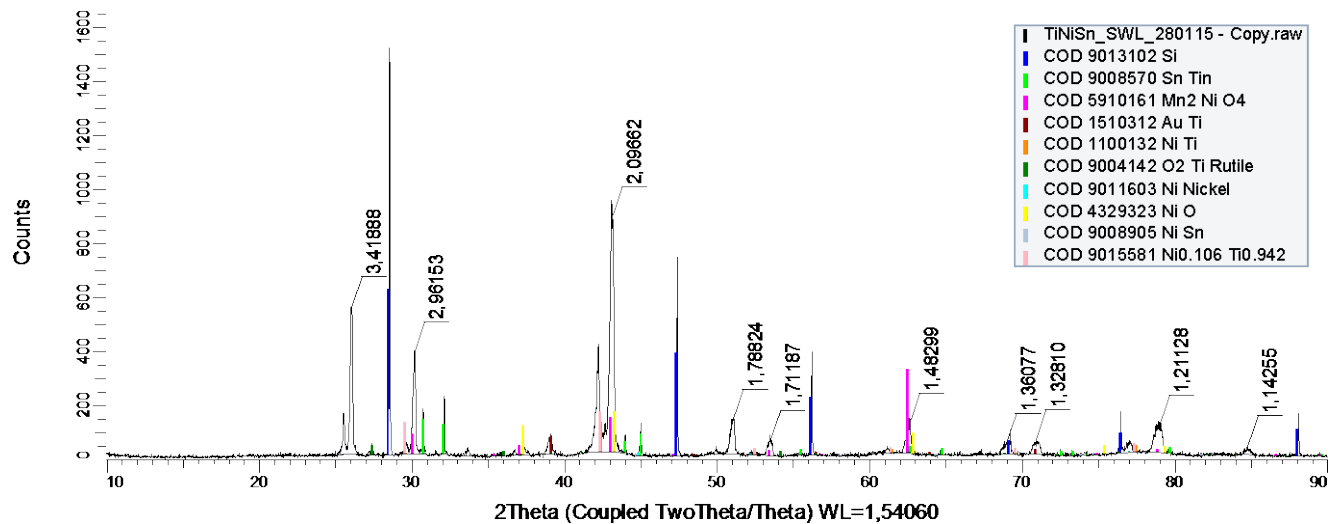


Fig. 94. XRD av TiNiSn, blå er Si-standard, grønn er TiSn, gul er NiO, med d verdier. (større bilde finnes i appendiks B)

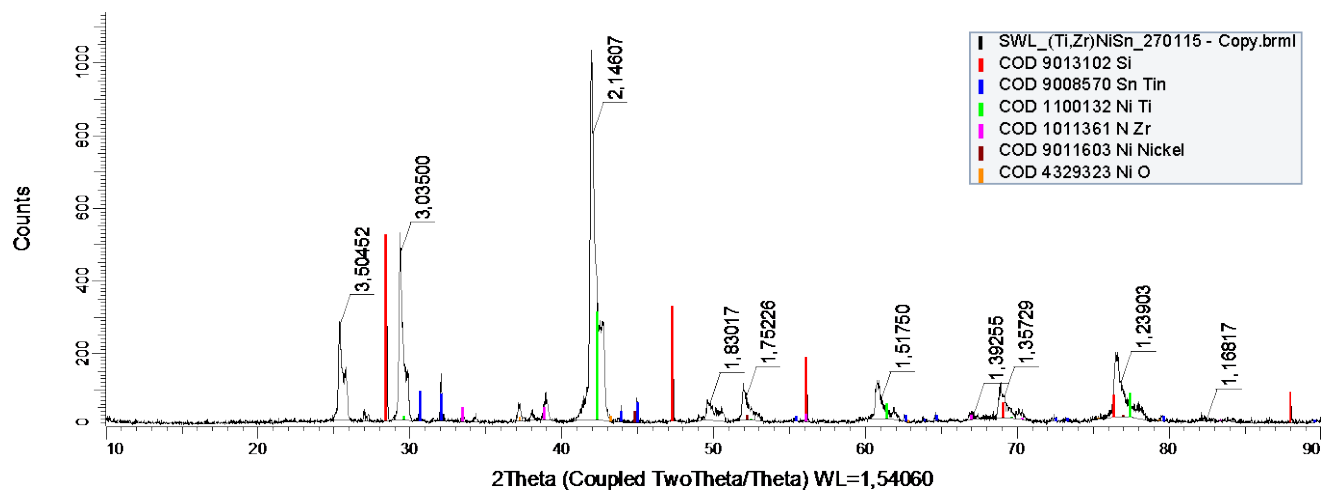


Fig. 95. XRD av (Ti_{0.5}Zr_{0.5}) NiSn (rød topper Si standard). (større bilde finnes i appendiks B)

Sammenligner man (Ti_{0.5}Zr_{0.5})NiSn med ren TiNiSn og ZrNiSn ser man at den har en gitterstørrelse mellom rent Ti- og Zr-HH. Hvor den største enhetscellen 6,07 (to ganger d-verdien av 200) som er 0,066 Å mindre enn tabulert verdi av TiNiSn. Den minste er på 5,968 Å, det er 0,047 Å større enn tabulert ZrNiSn.

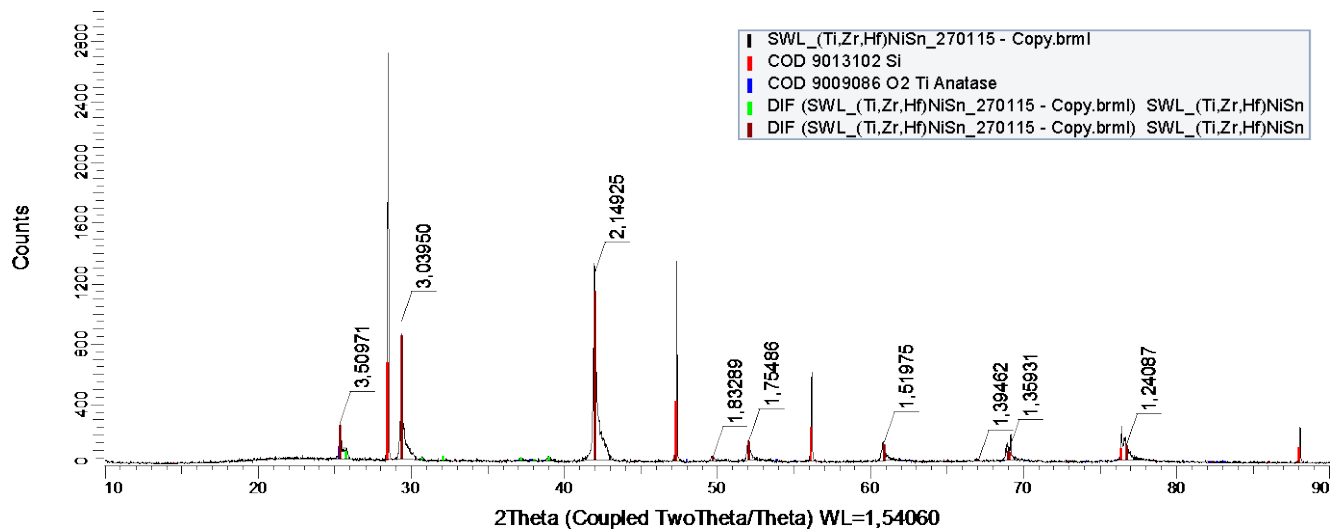


Fig. 96. XRD av (Ti,Zr,Hf)NiSn ser bare noen få ekstra topper, samt at hkl refleksene med høy symmetri er litt forskjøvet til høyere vinkler.

Observerer at topper skifter til høyere vinkler fra ZrNiSn fasen til TiNiSn og (Ti,Zr,Hf)NiSn (fig. 96). Siden atomradiusene i posisjon A har forholdet $Ti < Zr = Hf$ er dette er konsistent med Braggs Lov. Det vil si at en større enhetscelle med lengre avstand mellom planene må sees fra en høyere vinkel med samme bølgelengde. Diffraktogrammet gir denne prøven en enhetscelle på $6,075 \text{ \AA}$ ($d_{200} \times 2 = 3,0395 \times 2$). Dette er i størrelsesorden av ren HfNiSn på $6,084 \text{ \AA}$. Toppene er også brede, men har ikke doble topper som for eksempel i $(Ti_{0,5}Zr_{0,5})NiSn$. Det kan tyde på at det ikke er to dominerende HH faser, men flere som gir en viss fordeling av signalet på grunn av ulik enhetscellestørrelse. Det kan også være fordi målingene ikke var gode nok.

I XRD av $(Ti_{0,67}Zr_{0,25}Hf_{0,08})NiSn$ i figur 97 viser den klare HH topper med ekstra topper som kommer fra både binære og enkelt faser som Ti, Ni, Sn, samt TiSn og TiNi.

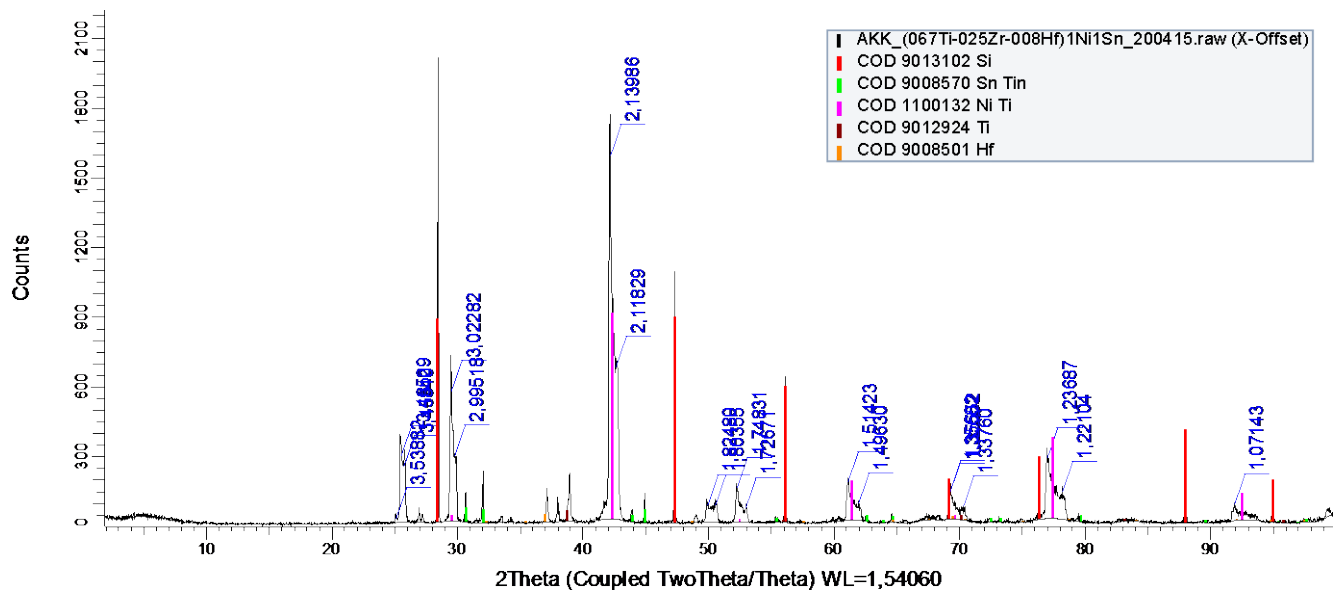


Fig. 97. XRD av $(\text{Ti}_{0.67}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.08})\text{NiSn}$. Viser at enhetscellen er større enn TiNiSn prototypen. Med TiNiSn har $d = 0.2961$ denne har $d = 0.3027$. Som er 0.06 Ångstrøm større enn den minste prototypen.

Resultater syntese av tynnfilm med Ti-Ni-Sn

4.6 Sputring

Ved syntese av tynnfilm kunne vi med sputteren bare deponere 2 komponenter om gangen. Lagde 3 ulike prøver med Ti, Ni og Sn. Disse er samdeponert parvis hvor tynnfilm 13 er Ti-Ni på Sn, 14 er Ni-Sn på Ti og 15 Ti-Sn på Ni. Figur 98 viser et bilde av substratet.

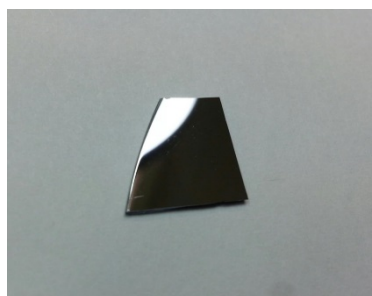


Fig. 98. Silisium kuttet til bruk som sputringssubstrat.

4.6.1 Sputrerprøver - Testsputring

For å finne parametere som rate, tykkelse og krystallinitet ble en del tester av sputteranlegget utført. Hensikten med deponeringstestene er på gjøre rede på hvordan filmene blir sputret og

hvor raskt dette skjer. Resultatene fra sputrertestene er illustrert i figur 99 til 101. Disse viser at de valgte grunnstoffene deponerer med en relativt lav hastighet.

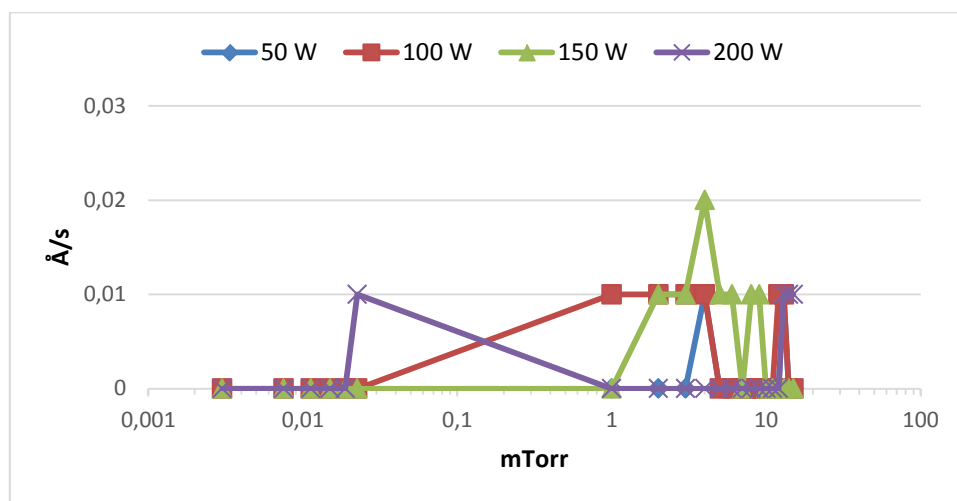


Fig. 99. Ti sputrerrate mot trykk for ulike krefter (logaritmisk x-skala).

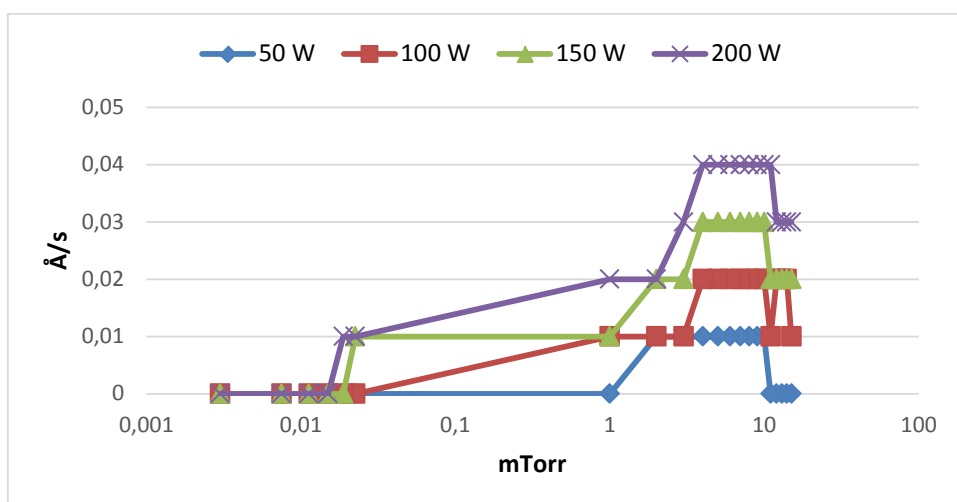


Fig. 100. Sn sputrerrate mot trykk for ulike krefter.

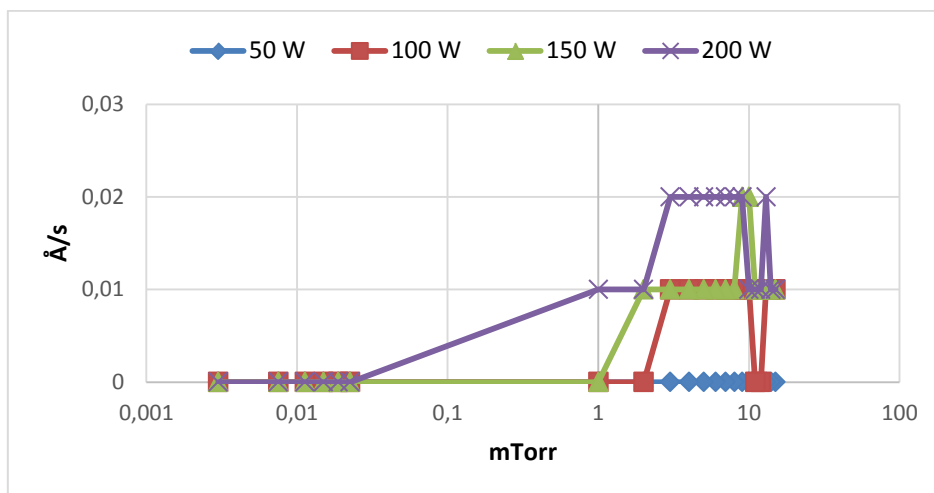


Fig. 101. Ni sputterrate mot trykk for ulike kraft.

I TEM observerte vi ofte bare at et tynt Ti-lag var deponert, men som ikke var registrerbart i vanlig TEM EDS analyse. Bekreftet dette i STEM og så lite eller ingen signal fra Ti som i figur 103. Vi ser at disse prøvene ofte ble deponert som amorfe lag på substratet (se fig 102). Dette gjorde STEM analysen vanskeligere, fordi det er vanskelig å se individuelle lag hvis man ikke kan vippe inn i tynnfilmens soneakser, men må vippe prøven inn i substratets soneakse og man ser da ikke rett ned tynnfilmpplanene (se fig. 104). Dermed var det vanskelig å «se» individuelle lag og gjorde STEM-EDS analysene vanskelig. Om man vipper til Si-sub sin soneakse ser man derimot silisiumdioksid laget. Med EELS i figur 103 testet vi deretter om man kunne skille tynnfilmlagene. I figur 105 observerte vi at filmen hadde lagt seg lagvis.

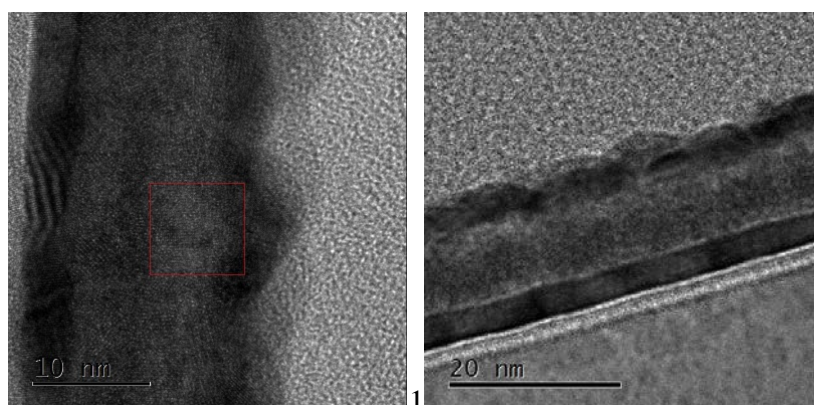


Fig. 102. TEM av testsputret film 3. Vippet i Si-soneakse til venstre og ned langs filmpplanene til høyre.

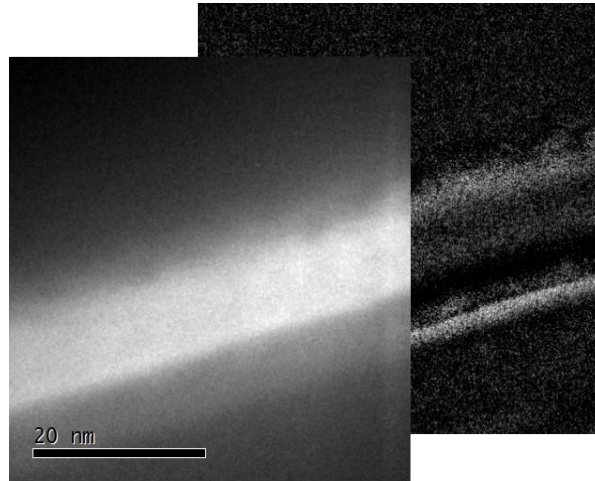


Fig. 103. Ni K topp foran og Ti L filter bak (t.h.) fra testsputret film 3.

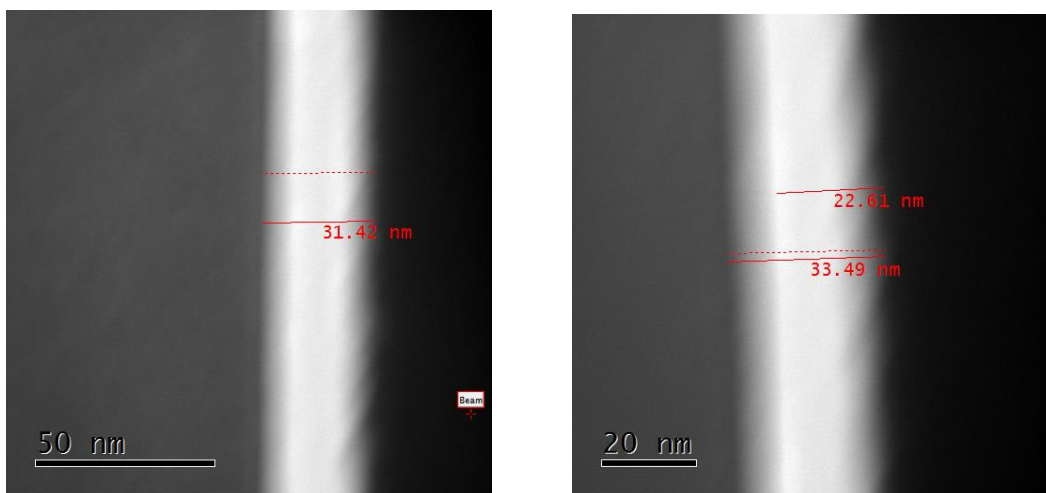


Fig. 104. Avhengig av hvilken vei man vipper så kan man lett måle feil tykkelse på filmen.

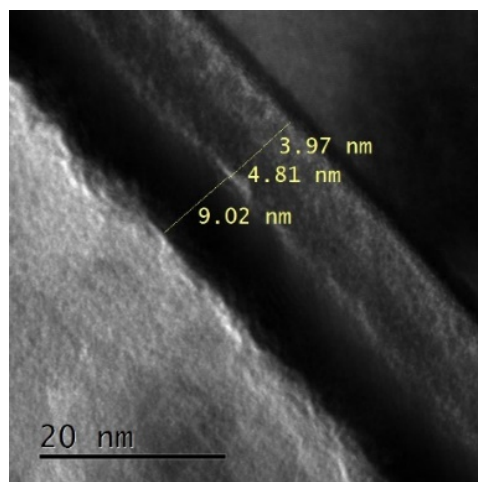


Fig. 105. Måler tykkelse av deponert film i test 7 med TEM.

Analysene fra TEM er i figur 106 til 111 sammenlignet med data fra kvartskrystallssensorene i sputteren. De viser at det ikke er store avvik mellom målt og observert tykkelse.

Nøyaktigheten av målingene reduseres når tykkelsen på filmen er veldig liten, fordi en tynn film (liten deponert masse) opplever større endring og avlesninger av QC vil være mer støyete enn for tykke filmer.

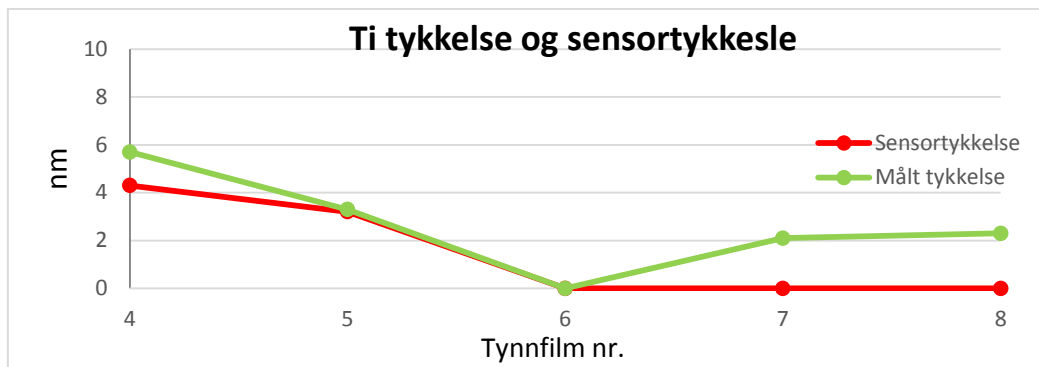


Fig. 106. Målt tykkelse av deponert Ti film i TEM mot sensortykkelse i sputrer.

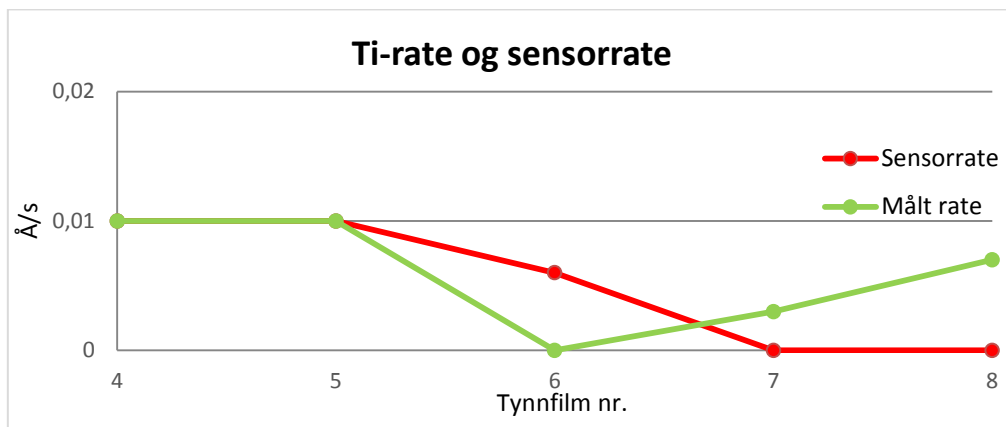


Fig. 107. Målt rate av deponert Ti film i TEM mot sensorrate i sputrer.

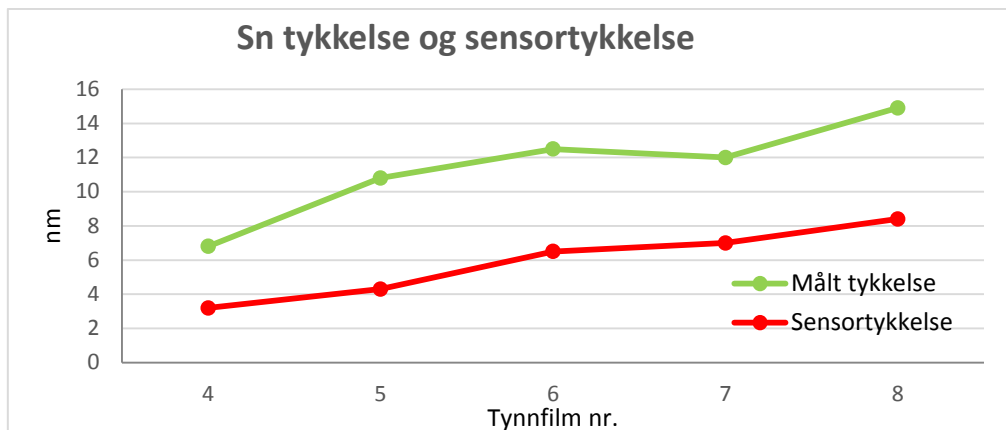


Fig. 108. Målt tykkelse av deponert Sn film i TEM mot sensortykkelse i sputrer.

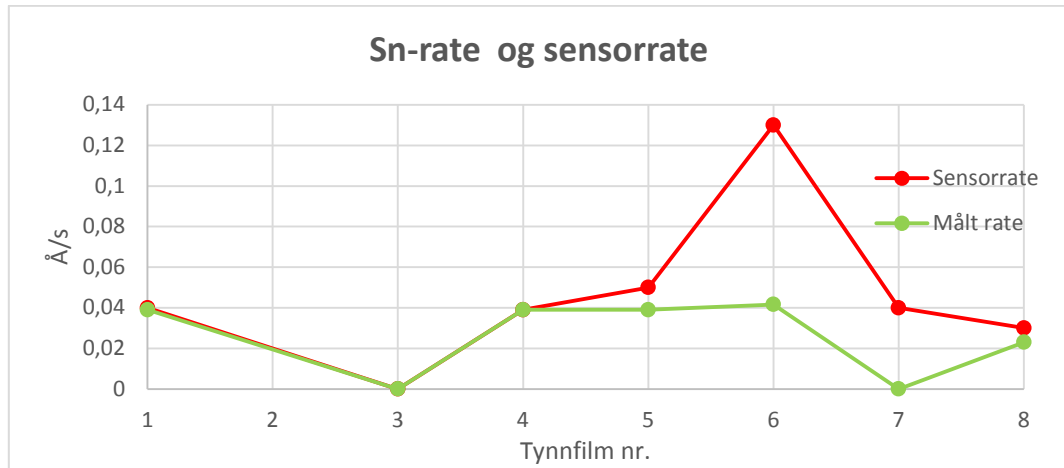


Fig. 109. Målt rate av deponert Sn film i TEM mot sensorrate i sputrer.

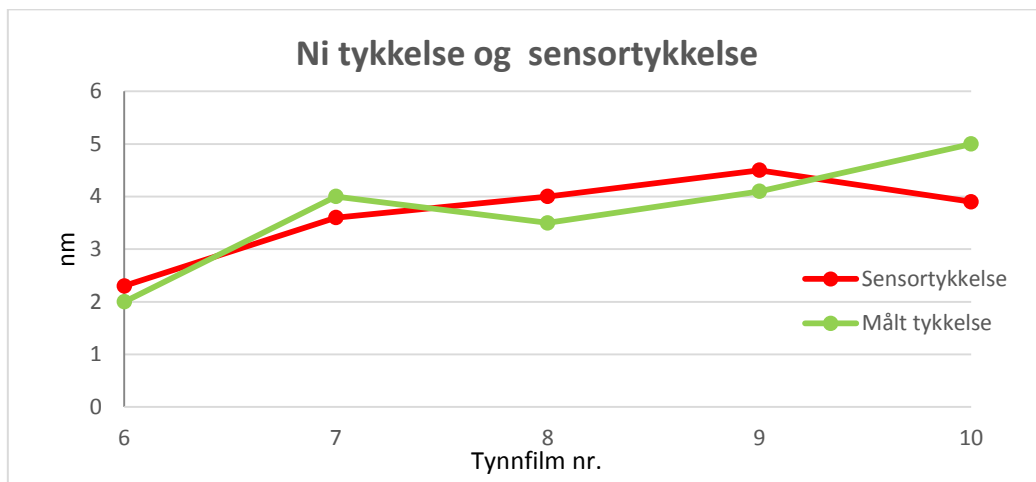


Fig. 110. Målt tykkelse av deponert Ni film i TEM mot sensortykkelse i sputrer.

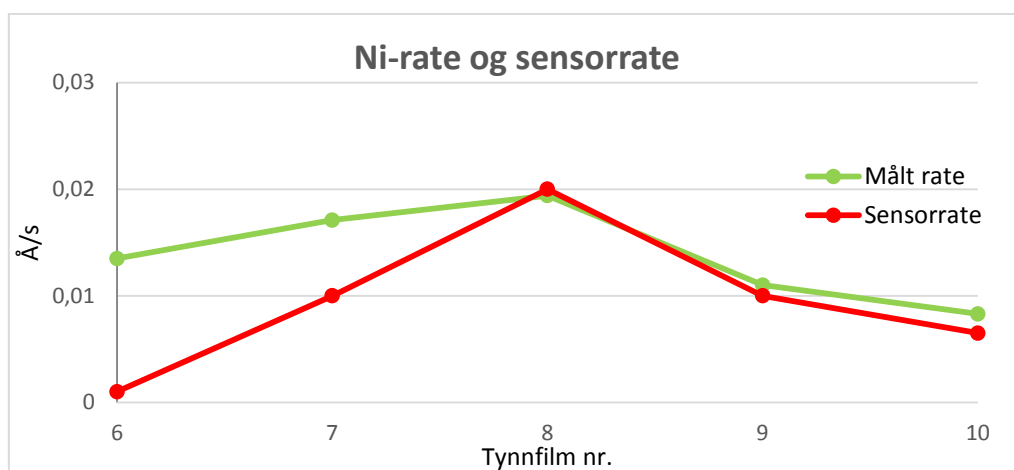


Fig. 111. Målt rate av deponert Ni film i TEM mot sensorrate i sputrer.

4.7 Samdeponering

Under presenteres GIXRD og XRD data fra de valgte tynnfilmene før varmebehandling.

GIXRD data av tynnfilm 13 før varmebehandling viser innhold av alle grunnstoffene (se figur 112 under). Mens XRD resultatet bare gir signal fra Si-substratet. Figur 112 viser GIXRD toppene inneholder røntgensignal fra alle grunnstoffene som er i prøven, mens i figur 113 er tynnfilm 14 og 15 testet i vanlig XRD og viser bare topper fra Si.

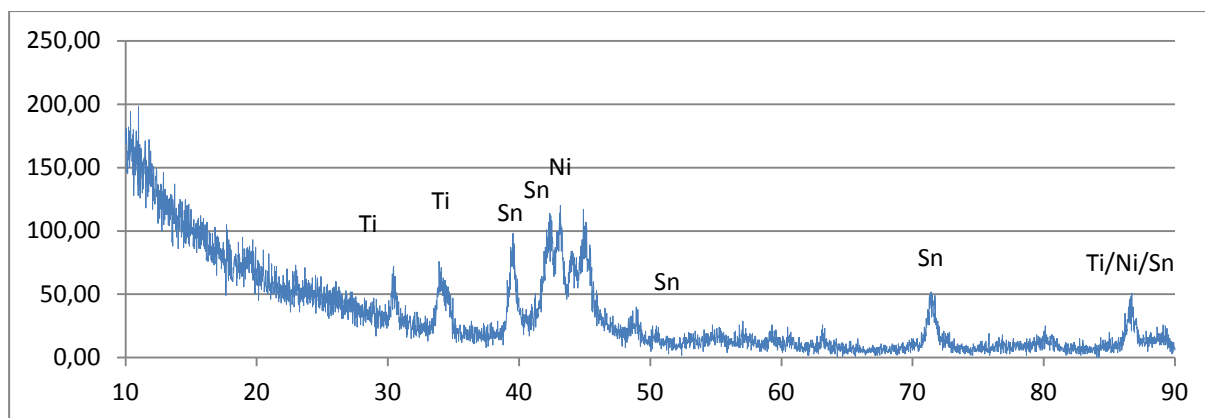


Fig. 112. GIXRD av tynnfilm 13. Intensitet mot 2-theta

Tabell 10. d-verdier av tynnfilm 13 fra GIXRD.

D (Å)	2 theta	Kilde
2,93398	30,33	Ti
2,4592	33,91	Ti
2,27701	39,51	Sn
2,1326	42,35	Sn
2,09399	43,15	Ni
2,01899	43,93	
2,05682	44,91	
1,8592	48,93	Sn
1,31934	71,71	Sn
1,1216	86,53	Ti/Ni/Sn

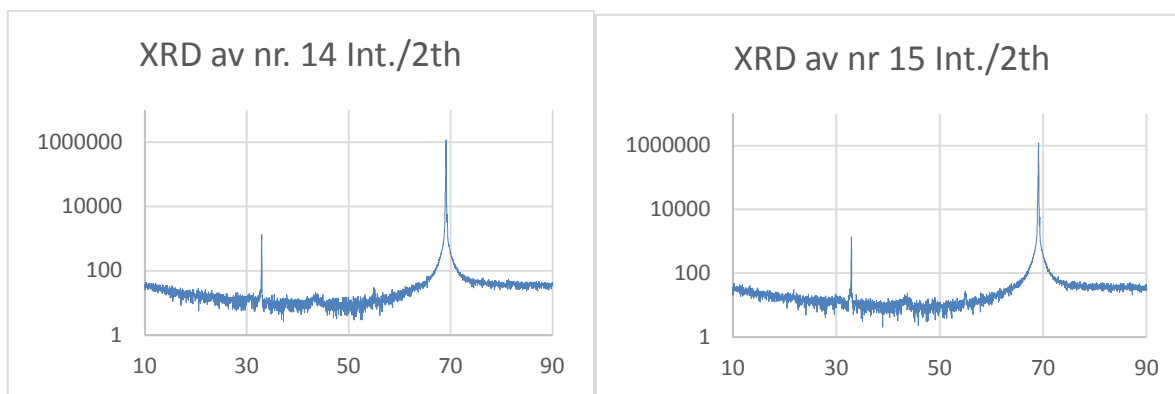


Fig. 113. XRD av tynnfilm 14 (t.v.). Tynnfilm 15 (t.h.). Ser bare Si-topper.

Tabell 11. D-verdier av tynnfilm 14 og 15 fra XRD.

D (Å)	2 theta	Intensitet
2,71	32,94	1204
1,35	69,10	1,16E+06

For å vite hvilken tykkelse som de individuelle lagene på tynnfilmen har vi analysert de med XRR. Den viser at tynnfilm 13 har Ni-Ti lag på 12 nm og 8,3 nm Sn. Dette er betydelig mer enn det sputrer sensorene viste, som var 7 nm Ni-Ti og 4,5 nm Sn. I tynnfilm 14 har Sn-Ni laget 8 nm på et 4,5 nm Ti lag. Sensorene viste her 5 nm Ni-Sn og 1 nm Ti. Mens i nummer 15 viser XRR et 6,6 nm lag av Ti-Sn på et 2,6 nm lag av Ni. Hvor sputtersensorene viste 3 nm Ti-Sn og 2,3 nm Ni. Figur 114 til 116 viser XRR-analyse av tynnfilmene før de er varmebehandlet.

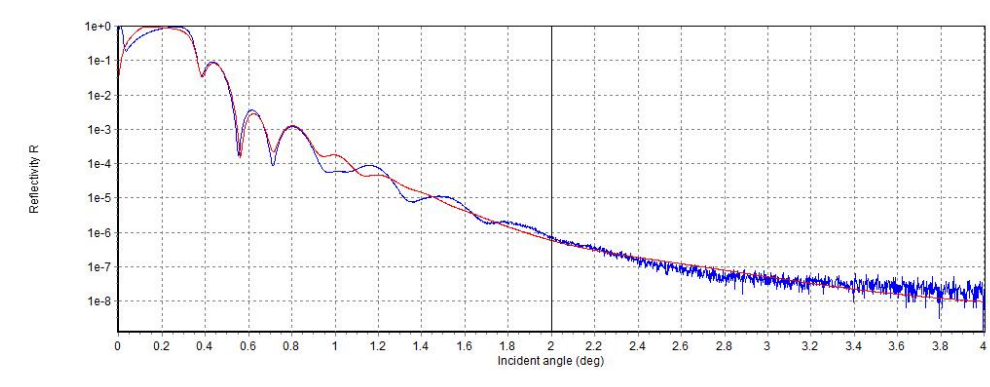


Fig. 114. XRR av tynnfilm 13 Ti og Ni deponert på Sn. Blå linje er rådata, rød er tilpasset kurve. (Større bilde i appendiks B)

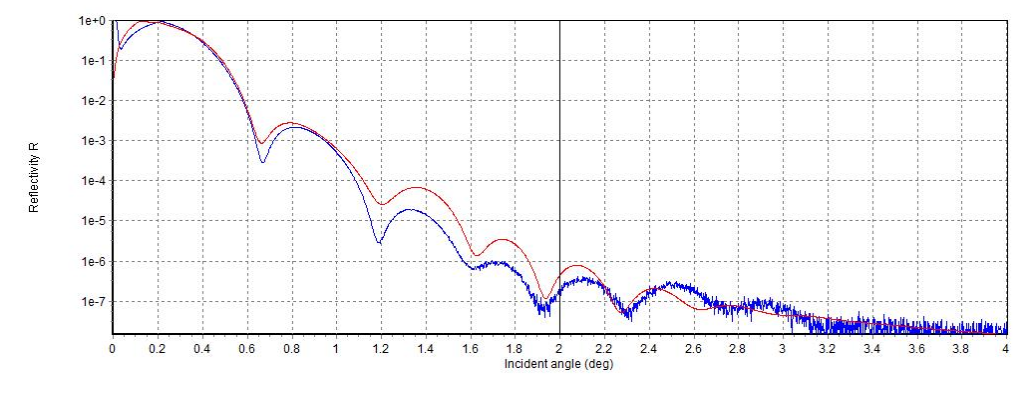


Fig. 115. XRR av tynnfilm 14 Sn og Ni deponert på Ti. Blå linje er rådata, rød er tilpasset kurve. (Større bilde i appendiks B)

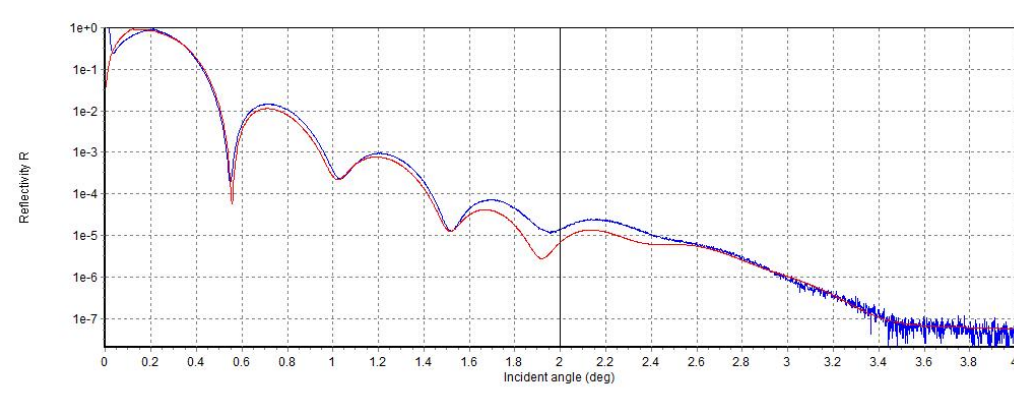


Fig. 116. XRR av tynnfilm 15 Ti og Sn deponert på Ni. Blå linje er rådata, rød er tilpasset kurve. (Større bilde i appendiks B)

Sputrertest 13, 14 og 15 er de tynnfilmprøvene som vi her prøver å varmebehandle. Siden de inneholder grunnstoffer som er lette å oksidere, slik som titan, beregner vi derfor hvor godt vakuum ampullene bør ha for varmebehandling. Vi bruker en forenklet modell og beregner hvor mange mol reagenser det vil være i ampullene ved bruk av idealgassloven $PV = nRT$. Her antar vi at det er et overskudd av oksygen, at alle reagensene oksideres i de forseglede ampullene og at grunnstoffene har standard tetthet. Ser av tabell 13 at det er nødvendig med henholdsvis $1 \cdot 10^{-5}$, $5,5 \cdot 10^{-5}$ og $4,1 \cdot 10^{-5}$ Pascals trykk for tynnfilmprøvene om det er overskudd av oksygen i ampullene.

Tabell 13. Nødvendig trykk i ampuller for varmebehandling. (se appendiks B for full tabell)

Test 13	Tykkelse [nm]	Volum	n [mol]	Sum [mol]
Sn	4,5	9E-13	5,58378E-08	2,61398E-07
Ti	0,6	1,2E-13	1,12813E-08	2,61398E-07
Ni	6,4	1,28E-12	1,94279E-07	2,61398E-07
Test 14				
Ti	1,1	2,2E-13	2,06823E-08	1,41952E-07
Ni	3,3	6,6E-13	1,00175E-07	
Sn	1,7	3,4E-13	2,10943E-08	
Test 15				
Ni	2,3	4,6E-13	6,9819E-08	1,05879E-07
Ti	0,4	8E-14	7,52084E-09	
Sn	2,3	4,6E-13	2,85393E-08	
	Test 13		Test 14	Test 15
P [Pascal]	0,00010247		5,5644E-05	4,1504E-05

Ut fra dette er det vanskelig å få godt nok vakuum med vanlig utstyr. Valgte derfor å legge Zr i ampullene og varmebehandle dem for å tiltrekke seg oksygen i de forseglede ampullene. Testet de varmebehandlede Zr-sponene fra 13, 14 og 15 i SEM. Figur 117 er det bilde av ubehandlet Zr-spon som viste innhold av oksygen. Det gjorde også de behandlede. De viste begge ca. 10 at% oksygeninnhold og figur 118 viser et EDS-kart av Zr-spon brukt i varmebehandlingen.

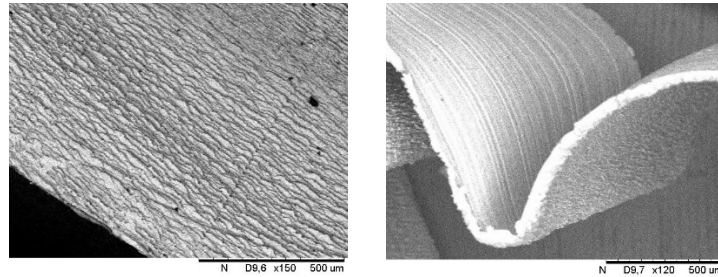


Fig. 117. Zr spon viste innhold av oksygen. Ru side (t.v.), stripet side (t.h.).

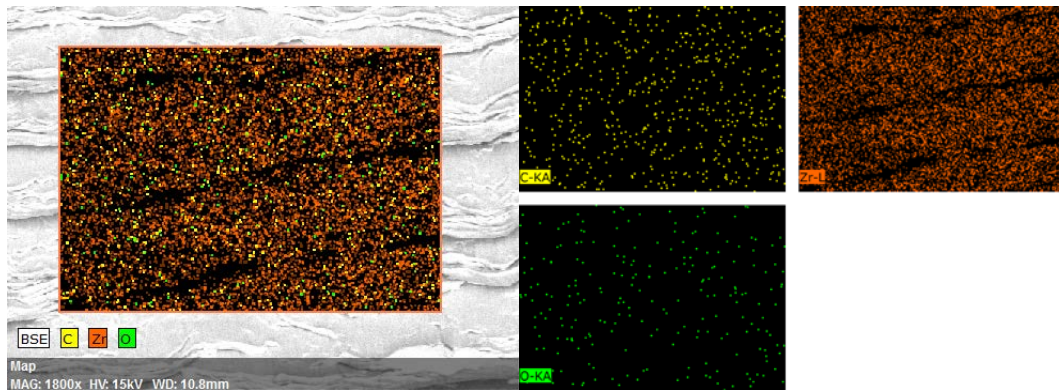


Fig. 118. EDS-kart av varmebehandlet Zr-spon viste innhold av oksygen (gul-karbon, orange-Zr og grønn-oksygen).

Tabell 14. Behandlet Zr-spon fra varmebehandling av tynnfilm.

Grunnstoff	Serie	Atom.	Feil
		(at. %)	(%)
Zirkonium	L-serie	89.62	4.2
Oksygen	K-serie	10.38	0.5

4.8 Varmebehandling av tynnfiler

Etter varmebehandling av tynnfilm nr. 13, hvor Ti-Ni er samdeponert på Sn med Si/SiO₂, studerer vi den i TEM og observerer øyer med film på substratet. Ser også at øyene er krystallinske.

EDS-kartlegging i figur 119 av ulike områder viser at de har en binær sammensetning rundt Ni₃Sn. De har alle et oksidlag rundt seg, hvor titanet i filmen sannsynligvis har blitt oksidert.

Det ligger også et TiO_2 -lag på toppen av SiO_2 -laget og som et skall rundt noen av partiklene (se STEM EDS-kart under). EDS-analysene viser at filmen ikke har dannet riktig sammensetning eller krystallisert til en halv-Heuslerstruktur. Figur 120 illustrer hvordan grunnstoffene i kornet er fordelt i et EDS-linjeskann.

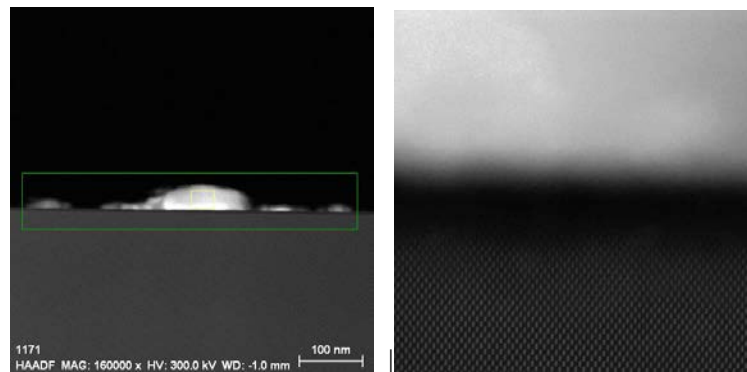
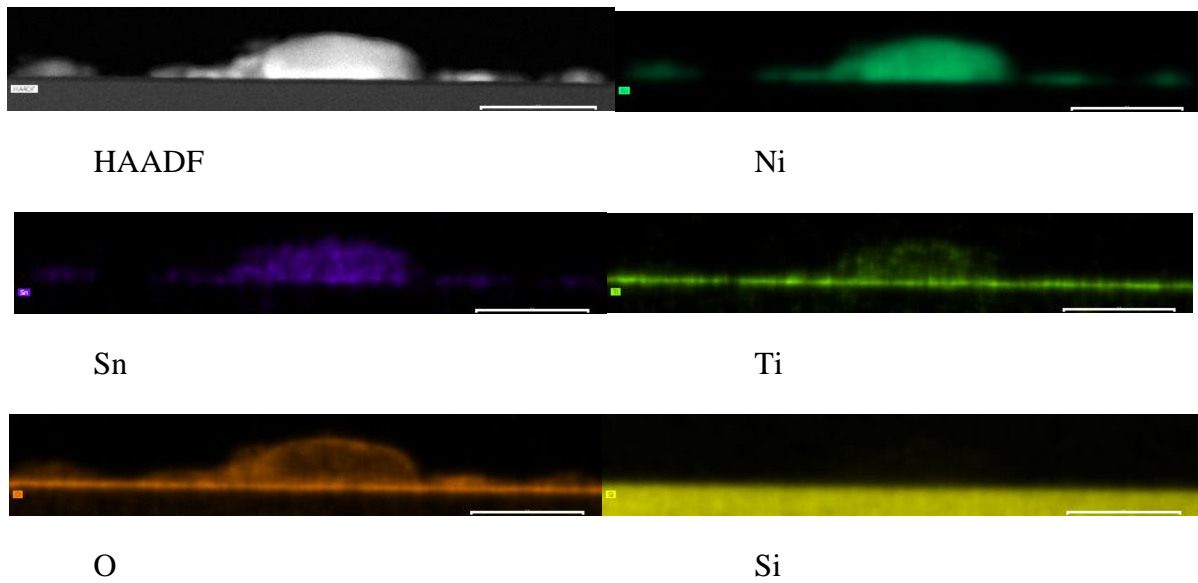


Fig. 119. STEM bilde korn i tynnfilm 13 (t.v). SiO_2 grensesnitt (t.h.). Filtrede EDS bilder (under).



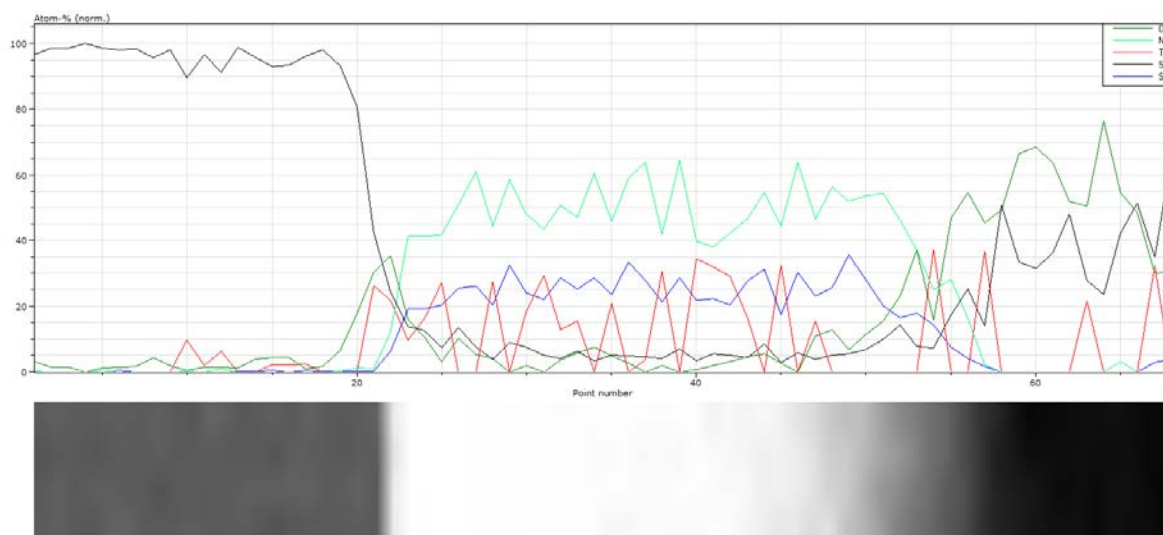


Fig. 120. Linjeskann med STEM EDS av tynnfilm 13 viser den prosentvise fordelingen av ulike grunnstoffer etter varmebehandling. (O i grønt, Ni i turkis, Ti i rosa og Sn i blått.). Under er STEM bilde fra området som er analysert. Her er substratet til venstre kornet til høyre (hvit).

Tabell 15. Innhold av grunnstoffer i tynnfilm 13 etter varmebehandling.

Navn	Z	serie	wt. %	at. %	Feil (wt. %)
Tin	50	L-serie	42,61	23,28	4,367
Nikkel	28	L-serie	41,30	45,64	4,193
Titan	22	L-serie	10,56	14,31	1,412
Silisium	14	K-serie	3,23	7,45	0,150
Oksygen	8	K-serie	2,29	9,31	0,161

Observerer også øyer i tynnfilm 15, men de har annen sammensetning. Her er Ti-Sn er samdeponert på Ni med Si/SiO₂-substrat og TEM-bilde i figur 121 viser at var dannet øyer av film på substratet etter varmebehandling av filmen, i likhet med tynnfilm nummer 13. I figur 124 ser vi at mange av disse øyene faller av sjiktet på substratet og her fester filmen seg til limet i TEM-prøven. Figur 123 viser hvordan grunnstoffene i kornet er fordelt i et tverrsnitt av kornet. I figur 125 er viser vi diffraksjon av partiklene fra figur 123 og her ser vi at noen er krystallinske.

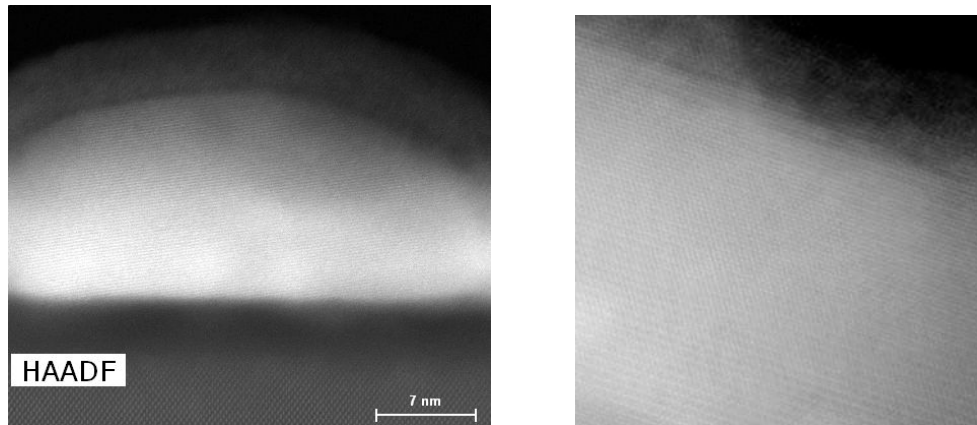


Fig. 121. STEM-bilde av tynnfilm 15 etter varmebehandling.

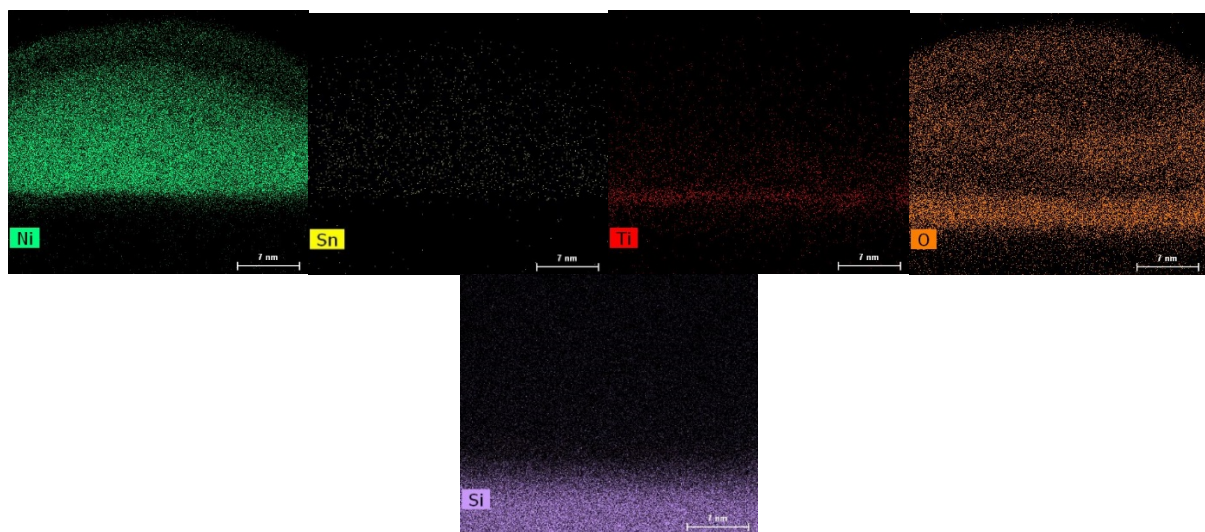


Fig. 122. Filtret STEM-bilde av tynnfilm 15 etter varmebehandling.

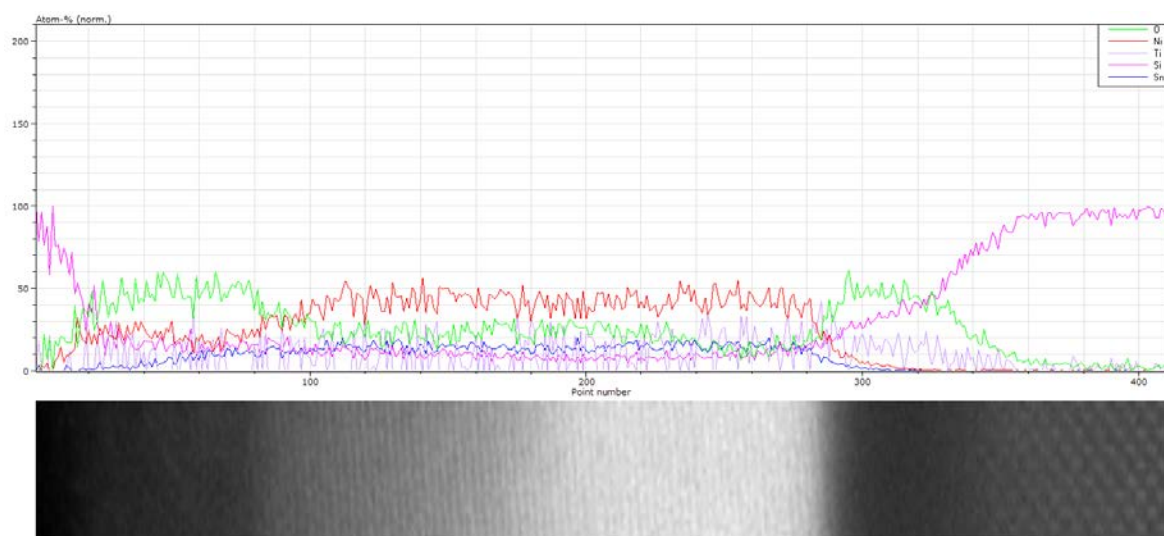


Fig. 123. STEM EDS av korn i tynnfilm 15 (O i grønt, Ni i rødt, Ti i lilla, Si i rosa og Sn blå). Komponentene has skilt seg og Ti befinner seg i oksidlaget.

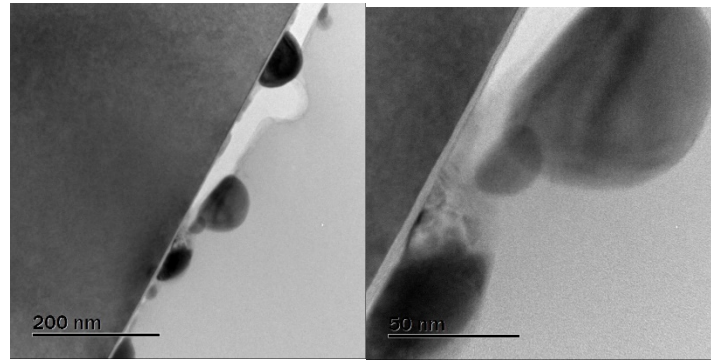


Fig. 124. TEM bilde tynnfilm 15 Ti-Ni-Sn partikler. Substrat til venstre, øyer av film i midten og lim til høyre.

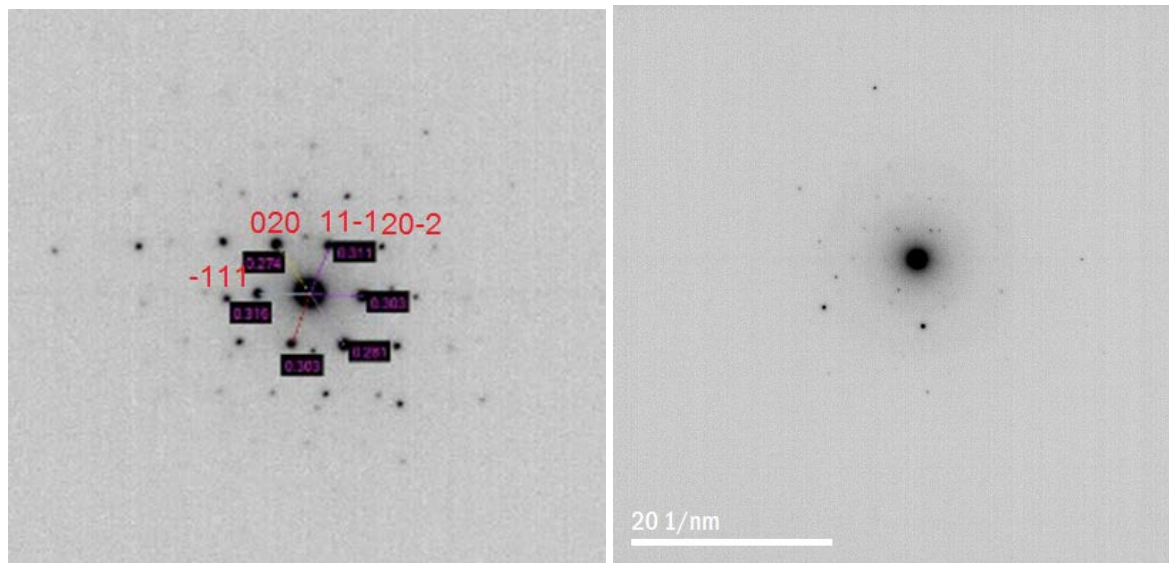


Fig. 125. Diffraksjon av partikkel viser krystallinitet ned [110] (t.v.). Mens andre deler ikke har samme orientering (t.h.).

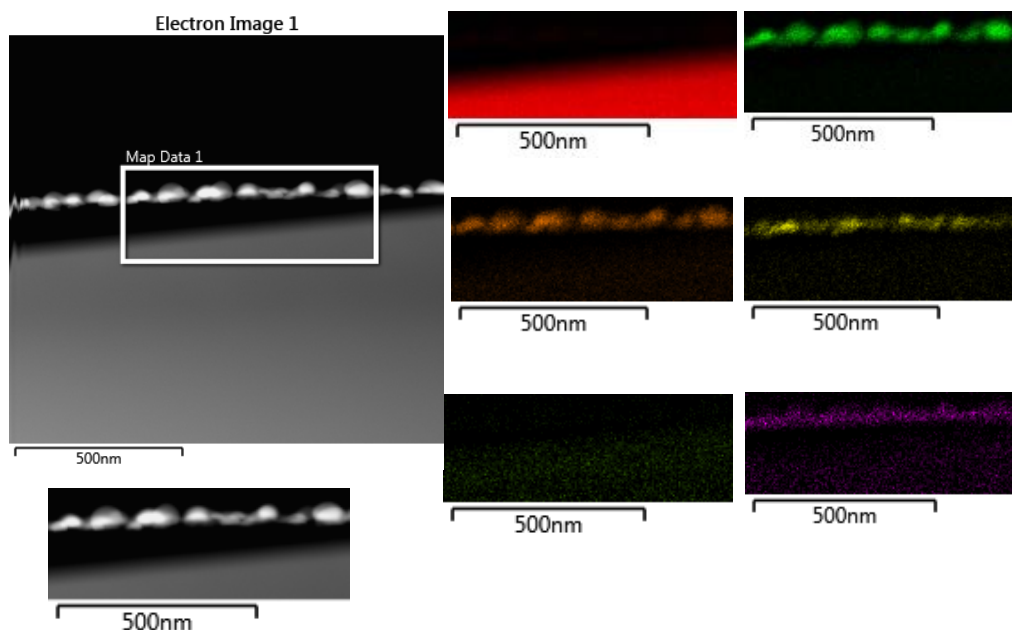


Fig. 126. STEM-bilde av tynnfilm 15. Filtrert EDS-bilde til høyre. Hele filmen henger ligger ikke lenger fast på hele substratet. (Si rødt, Ni grønt, Sn orange, Zn gul, O mørk grønn, Ti lilla).

Filmen gror ikke jevnt, men ser ut til å agglomerere etter oppvarming. Filmen inneholder ikke mye titan, noen steder har ingenting mens andre har den rundt 1 at. %. STEM EDS detekterer Ti, men den viser svært lite innhold og EDS-analyse i figur 127 og tabell 16 viser at den er kontaminert med ca. 15 at.% sink (Zn). Har her ikke tid til å se på hvorvidt filmen faktisk innehold titan før den ble varmebehandlet.

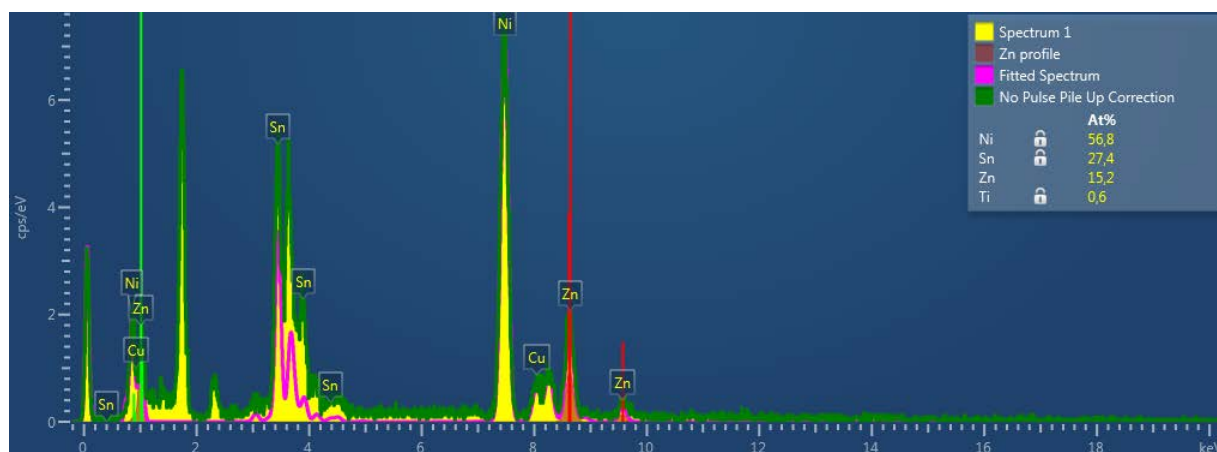


Fig. 127. EDS spekter av tynnfilm 15.

Tabell 16. Resultat EDS analyse av tynnfilm 15.

Grunnstoff Atom % Feil (%)

<i>Ti</i>	0,62	0,02
<i>Ni</i>	56,81	1.07
<i>Zn</i>	15,19	0,30
<i>Sn</i>	27,37	0,60

5 Diskusjon

5.1.1 Bulkprøver

Etter bulksyntese av halv-Heusler av typen ANiSn krystalliserer de ut i mer enn en fase fra smelten. Dette er ikke lett å observere med bare lysmikroskop, hvor man bare ser overflaten av prøven. OM gir informasjon om morfologi og her kan man bare skille faser fra hverandre om de har ulik form eller farge. Den hjelper også til å velge ut områder for videre analyse med andre karakteriseringsmetoder.

I prøvene TiNiSn og ZrNiSn skilles fasene i bulkprøven fra hverandre og krystalliserer som separate korn. Dette er lett å observere i SEM. Denne metoden skanner «store» områder og gir informasjon om topografien, slik som i OM. Den gir også informasjon om forskjeller i sammensetning ved bruk av EDS til kartlegging og punktanalyser. I figur 48 av TiNiSn observerer vi også at fasene nær den Ti-rike fasen (mørke områder) er Ti-fattig. En ville vanligvis se at det er omvendt i SEM med EDS, fordi interaksjonsvolumet er så stort at man får Ti-signal fra den Ti-rike fasen i nærheten. Dette «gir» ekstra Ti-signal til analyseområdet og får den til å vise mer Ti-signal i EDS enn det som er den reelle sammensetningen.

I ZrNiSn krystalliserer den ut mange faser med ulik sammensetning fra nominelle. Fra den nominelle fasen ZrNiSn til ZrSn, $\text{Zr}_{0,66}\text{Ni}_{0,18}\text{Sn}_{0,15}$ og ren Zr. TiNiSn krystalliserer ut den nominelle HH fasen TiNiSn. Samt Ti, $\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,3}$ og nikkell rik Heusler-fase $\text{Ti}_{0,3}\text{Ni}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}$. Her finnes også faser med sammensetning slik som, $\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_{0,1}\text{Sn}_{0,4}$, $\text{Ti}_{0,3}\text{Ni}_{0,1}\text{Sn}_{0,6}$ og $\text{Ti}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Sn}_{0,8}$. Dette er ufullstendig krystalliserte faser som er metastabile og finnes langs linjene i det ternære fasediagrammet (se appendiks B).

Dette bekreftes i XRD som viser at bulkprøvene ZrNiSn og TiNiSn bare har topper fra HH strukturen. XRD viser også ekstra topper fra andre krystallinske faser, som viser at de har gjennomgått en fase-seperasjon.

Å analysere prøvene i TEM gjør det mulig å se enda mindre områder. Dette gjør det enklere å skille fasene og identifisere multiple faser, som ble detektert i SEM og XRD analysene. TEM lar oss også verifisere (eller falsifisere) strukturinformasjonen fra røntgendiffraksjon. XRD gir ZrNiSn en gittercellestørrelse på 6,072 Å og elektrondiffraksjon i TEM gir 6,08 til 6,16 Å,

som er 0,064 Å mindre enn tabulert verdi. TiNiSn får en gittercellestørrelse på 5,92 Å i XRD og 5,93 i TEM som er 0,085 Å større enn tabulert verdi.

I ANiSn, med A = Zr og Ti, konkurrerer Zr og Ti atomene om de samme atomposisjonene i enhetscellen. En skulle tro at dette ville gi mer uorden, flere faser og dermed mindre av den nominelle HH fasen, men den krystalliserer på en annen måte. I OM ser prøven ut som de to andre (Ti- og ZrNiSn). I SEM observerer man at den har grodd som dendritter etter krystallisering i bulkprøven. Her starter HH fasen å gro med foretrukket vekst langs planene og vi observerer med SEM både 2- og 3-grads forgreninger i prøven. Dette kan være fordi det har vært en konsentrasjonsgradient i smelten og dannelsen av denne fasen er begrenset til diffusjonshastigheten i smelten [38]. I TEM ser man mye mindre av prøven om gangen og man kan ikke se disse store strukturene. I $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{NiSn}$ krystalliseres det ut både den nominelle fasen $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{NiSn}$ og andre faser som Ti, TiSn, $(\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.9})\text{NiSn}$ og $(\text{Ti}_{0.73}\text{Zr}_{0.27})\text{NiSn}$.

Både pulverprøver og wedgeprøve i TEM viser samme tendens som SEM analysene. I diffraksjon finner vi at den har riktig struktur. XRD gir $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{NiSn}$ en krystallcellestørrelse på 5,937 Å og elektrondiffraksjon i TEM gir 5,92.

I HH ANiSn med 5 grunnstoffer, hvor A = Ti, Zr og Hf, er det enda mer konkurranse og dermed mer uorden. En ser færre én-faser dannet i bulkprøven (av ren Ni, Sn, Ti og lignende) fordi de nå er grodd som HH-dendritter. I $(\text{Ti,Zr,Hf})\text{NiSn}$ krystalliserer den som blant annet; $(\text{TiZr}_2\text{Hf}_2)\text{NiSn}$, TiSn, $(\text{Ti,Zr,Hf})\text{NiSn}$.

Hovedparten ser ut til å være inne i Heusler-fase og dendritter av denne vokser som krystaller fra smelten. Dette bekreftes i XRD hvor både ANiSn A = (Ti, Zr, Hf) og A = (Ti, Zr) prøvene har doble toppar fra HH strukturen. Disse toppene er splittet fordi HH fasene som krystalliserer ikke forblir en enkelt sammensetning, men forskjellige kombinasjoner av Ti, Zr og Hf. De fyller samme posisjon i bravaisgitteret og vi ser da mer enn én topp fra HH i XRD. Her har også noe av smelten separert ut i andre faser, men vi observerer noe mindre intensitet fra andre toppar av andre faser (se appendiks B). XRD viser to HH toppar med celledørrelse på 5,98 og 6,0 Å, mens elektrondiffraksjon i TEM gir 6,02 Å.

5.1.2 Overstruktur

Fant noe som tydet på at den dannet en overstruktur i (Ti,Zr,Hf)NiSn i korn et med sammensetning $(\text{Ti}_{0.67}\text{Zr}_{0.32}\text{Hf}_{0.1})\text{NiSn}$. Dette kan være et fenomen kalt *superstruktur* der atomene i gitteret har fått en langtrekkende ordning. Det gjør at atomene er ordnet og det nye gitteret danner supergitter.

Disse ekstra refleksene ligger mellom de normale refleksene i det resiproke rom. Dette kan tyde på at det er en gjentatt periodisk struktur langs diagonalen til den kubiske enhetscellen. Enhetscellene er vist i figur 129.

Dette passer med EDS resultatet fra TEM. Den viste dobbelt så mye titan (67 at. %) som Zr pluss Hf (33 at. %). Det kan være med å forklare overstrukturen.

I figur 128 ser man 3 lag med Ti per diagonal per enhetscelle og hvis disse ordner seg slik at de ligger i langs den kubiske 111 retningen kan det føre til en tredobling av reflekser i diffraksjon. Det er da mulig å se den ned planene i diagonalen. Her er figurene i tegnet som den kubiske beskrivelsen av gitteret opp langs 111, hvor de tomme radene vil være fylt i en Heusler (FH) av typen AB_2C .

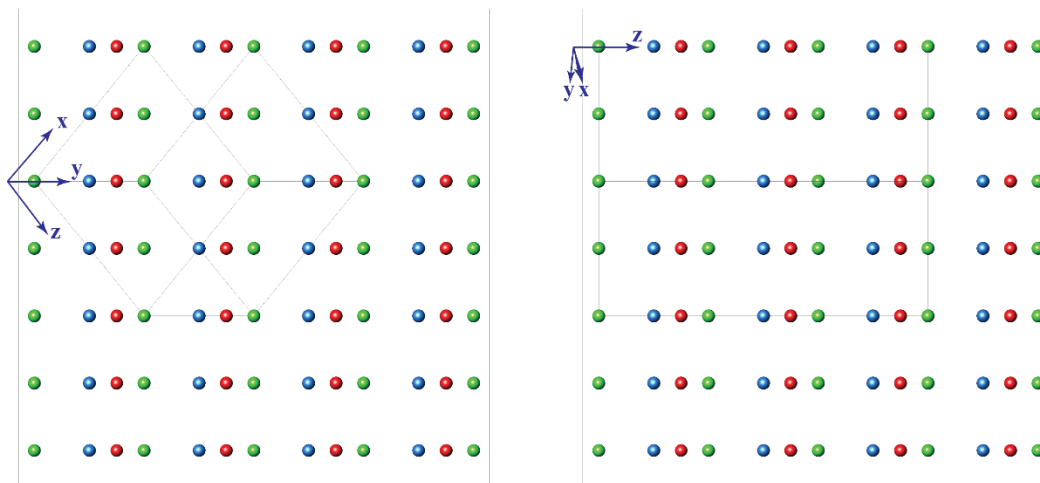


Fig. 128. I en kubisk sett ned $[2-1-1]$ (t.v.). I en heksagonal beskrivelse av HH ned $[110]$ (t.h.) ser at atomene legger seg lagvis og er de tomme radene er tomme tetraederposisjoner. Her er grønn Ti, blå Sn og rød Ni.

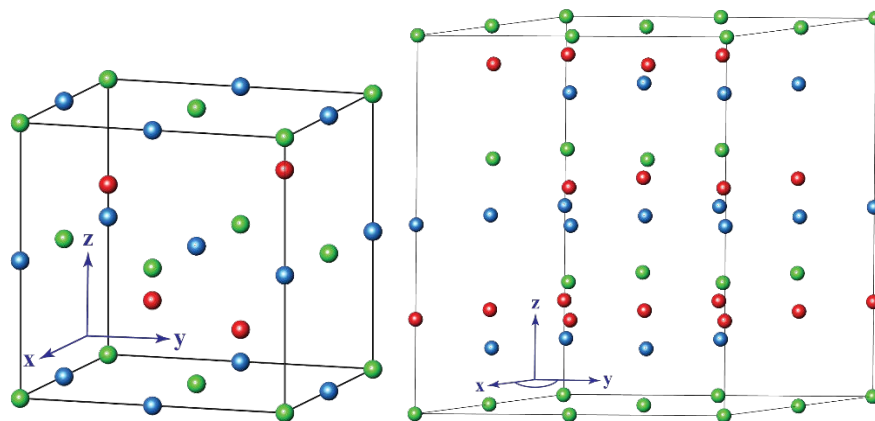


Fig. 129. Til venstre en kubisk enhetscelle. Til høyre en heksagonal enhetscelle. Her er grønne atomer posisjon A med Ti, røde atomer posisjon B med Ni og blå atomer i posisjon C med Sn.

Om en ordner lagene, ved å flytte eller bytte ut atomer, i figur 128 vil det medføre at den kubiske strukturen brytes. Hvis vi bryter den er det ikke lenger en kubisk celle som er den minste enhetscellen. Da vil den 3-tallige symmetrien i 3 av de 4 retningene brytes, men man beholder den fjerde. Enhetscellen er da trigonal.

Vi må da finne en måte å beskrive en trigonal HH på. Da er det hensiktsmessig å bruke et heksagonalt bravaisgitter (se fig. 129). En kan også beskrive den med en romboedrisk celle ($a=b=c$ $\alpha=90^\circ$) som i figur 130. For å gå fra romgruppe nr. 216 (kubisk flatesentrert) til R3 nr. 146 med romboedriske akser må hvert atom legges i hver av posisjonene 1a (x,x,x) og 3b (x,y,z)/(y,x,z)/(z,y,x) som gir 4 nye atomer i cellen (se cif-fil i appendiks B). Ved at alfa er 90 blir dette ekvivalent med den kubiske beskrivelsen. Her kan man velge origo i hvilken som helst punkt, men for å beskrive ordningen i figur 128 er det lettere å beskrive den med et heksagonalt bravaisgitter enn et romboedrisk bravaisgitter.

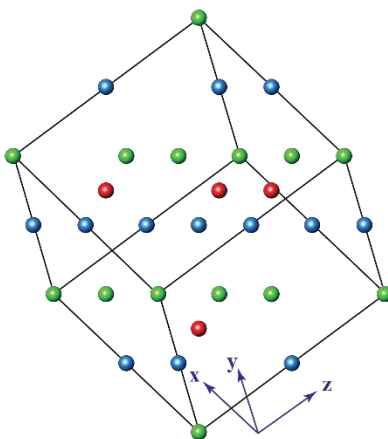


Fig 130. Romboedrisk enhetscelle av halv-Heulser.

Den romboedriske cellen kan gjøres om til en heksagonal celle som er tre ganger så stor som den romboedrisk beskrivelsen. Translasjonen for å gå fra romboedrisk til heksagonal kan man finne i tabell 5.1 «International tables of crystallography» [28] og innebærer ingen flytting av origo. Velger her R_2 som er translasjonsmatrisen fra romboedrisk til heksagonal der koordinatene (a,b,c) multipliseres med matrisen R_2 .

$$(a,b,c)^* \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{bmatrix} \text{ hvor } R_2 \text{ er } \begin{bmatrix} 0 & \bar{1} & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ \bar{1} & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (5.1)$$

Deretter må alle atomene inn i den nye beskrivelsen, og siden heksagonal celle er 3 ganger så stor, valgte vi å bruke et program kalt SETSTRU fra «Bilbao crystallographic server» til å putte inn atomene på riktig plass. [39] Det gjør programmet ved å ta utgangspunkt i atomene i vår HH med romgruppe nr. 146 (romboedrisk). Tester deretter hvordan strukturen ser ut i JEMS, i det reelle og det resiproke rom.

Den observerte strukturen kan beskrives som et heksagonalt gitter hvor diagonalen i den kubiske enhetscelle vil være z-aksen i den heksagonale og gi likt diffraksjonsmønster, men med andre [UVW] for å beskrive soner og andre [hkl] for å beskrive plan, men det ikke gjort noen endringer i atomarrangementet. I en heksagonal celle ser [210]-soneaksen ut som [2-1-1] i en kubisk celle ved diffraksjon (se fig. 131 og 132). Det samme gjelder den soneaksen som vi observerte hadde ekstra reflekser i diffraksjon (se fig 133-135).

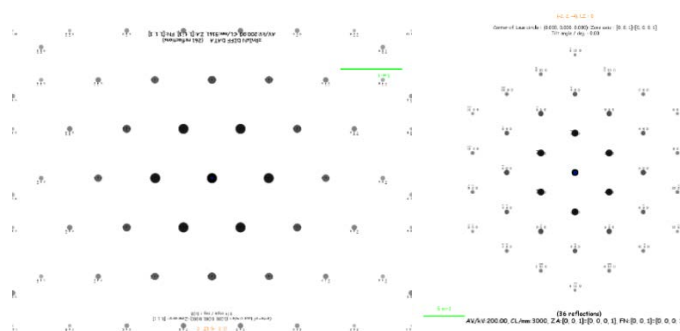


Fig. 131. Simulert bilde av kubisk diffraksjonsmønster ned [111] (t.v.) og heksagonal ned [001] (t.h.).

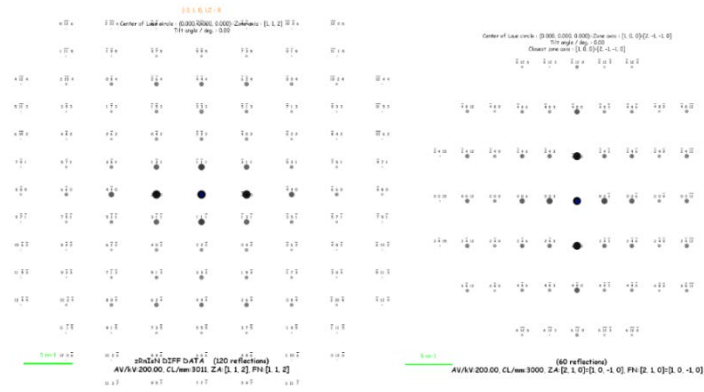


Fig. 132. Simulert bilde av kubisk [2-1-1] (t.v) og heksagonal [210] (t.h.).

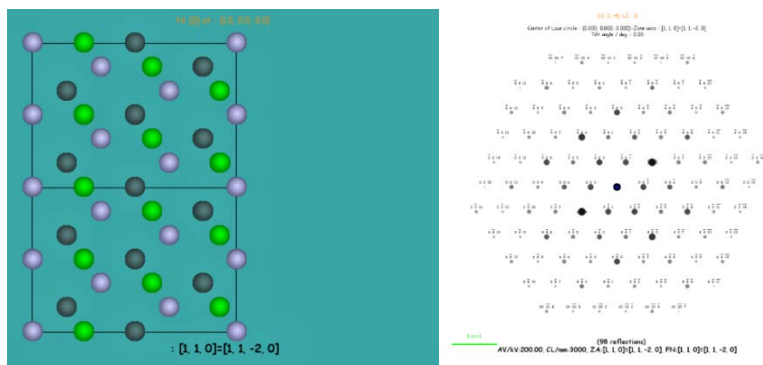


Fig. 133. Heksagonal gittercelle vil gi samme diffraksjon og samme orientering ned [110]. Ser her rene lag med ABC (her TiNiSn) ned hver kolonne. Finner ingen ekstra reflekser her.

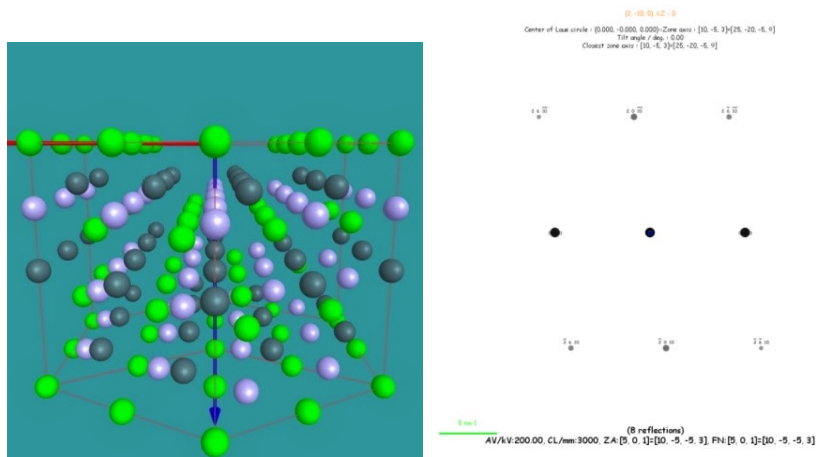


Fig. 134. TiNiSn med heksagonal gittercelle ser man rene lag med atomer i de tre posisjonene A, B og C (t.v.). Her Ned [-105] som har ekvivalent diffraksjonsmønster vi så i prøven (med kubisk [212]).

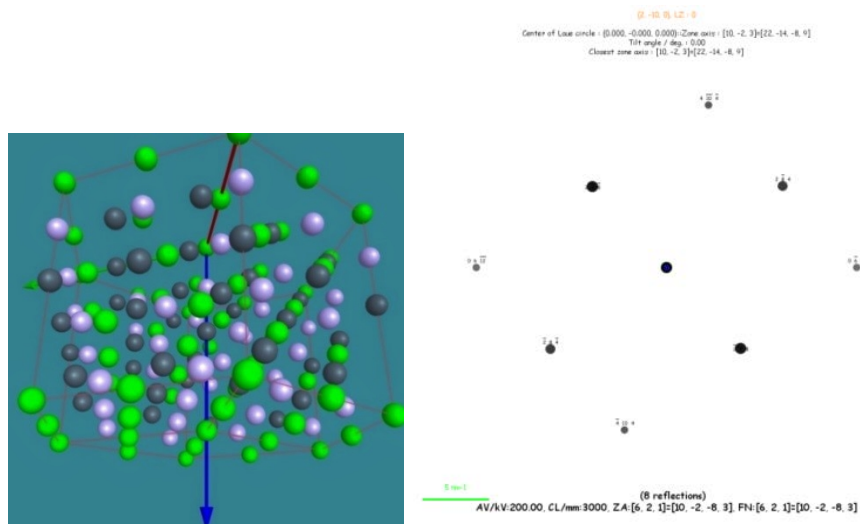


Fig. 135. TiNiSn med heksagonal celle. Ned [-216] som har ekvivalent diffraksjonsmønster vi så i prøven (med kubisk [213]).

I den heksagonale beskrivelsen av gitteret har vi valgt å sette inn Ti i A-posisjon, men i prøven fra eksperimentet er det en faststoffsoppløselighet av både Ti, Zr og Hf som okkuperer denne plassen og det gjennomsnittlige atomnummeret i denne posisjonen vil da være 30 og for enkelthets skyld bruker vi Zn ($Z = 30$). Vi simulerer deretter med JEMS to måter som kan gi en tripling i diffraksjon og sammenligner med det reelle rom. En er at Ni-lag blir flyttet og den andre er parvis ordning av Ti/Zr/Hf-laget.

Overstruktur med parvis titanlag

Diagonalen i den kubiske er nå z-aksen i den heksagonale. Om titanatomene legger seg periodisk i de tenkte atomposisjonene og fyller 2/3 av dem (som i $(\text{Ti}_{0.67}\text{Zr}_{0.32}\text{Hf}_{0.1})\text{NiSn}$), kan dette gi en overstruktur hvor det langs den heksagonale aksene er lagvis fylt med to lag av Ti og ett med Zr og Hf. Fyller for enkelthets skyld inn Ag i stedet for Zr/Hf fordi den har atomnummer som er gjennomsnittet av 25 % Zr ($Z=40$) og 8 % Hf ($Z=72$) ($0,25 \times 3 \times 40 + 0,08 \times 72 \times 3 = 47$ (Ag)).

For å få lov til dette må vi fylle atomene inn i en triklin bravaisgitter med romgruppe P1, fordi det gir frihet til å substituere et atomlag. Vi simulerte et triklint bravaisgitter (hvor man legger inn alle atomkoordinater) av den heksagonale enhetscellen med Ti i A-posisjon, Ni i B og Sn i C og byttet ut hver tredje lag med A-atomer med Hf og Zr (her satt inn Ag). Da ser man 2 ekstra reflekser langs (111)-diagonalen (se fig 136). Braviasgitteret når det er vippet henholdsvis 20 og 35 grader om diagonalen i en kubisk braviasgitter ender opp med å ha de

samme diffraksjonsmønstrene som ble presentert i eksperimentelt-kapittelet (se fig 137 til 139).

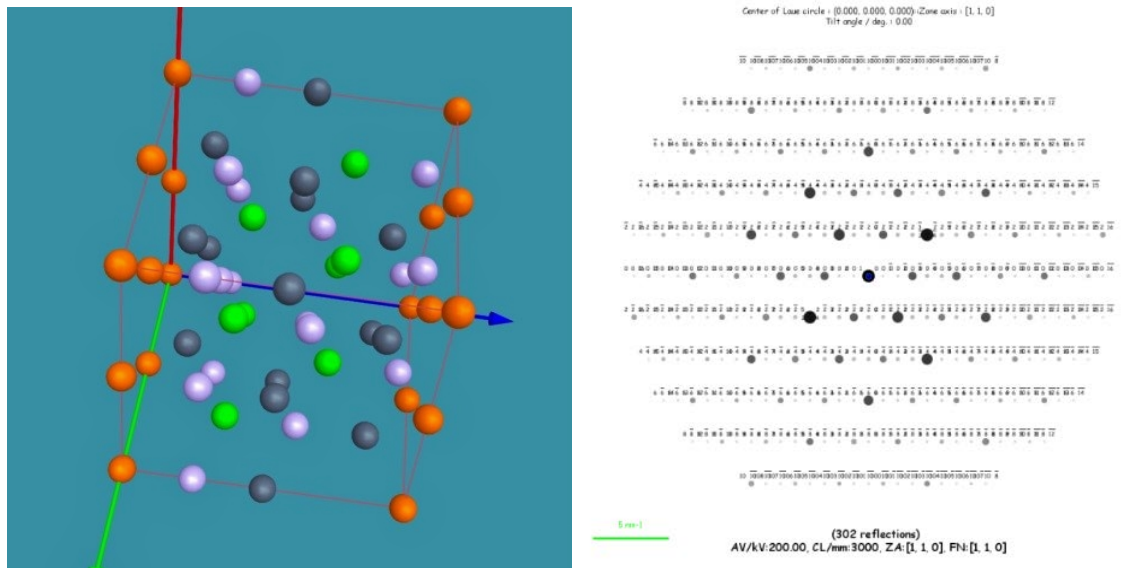


Fig. 136. Observerer at overstrukturen kan simuleres langs (111) ned [110], med lagvis Ti-Ti-Ag i en heksagonal celle.

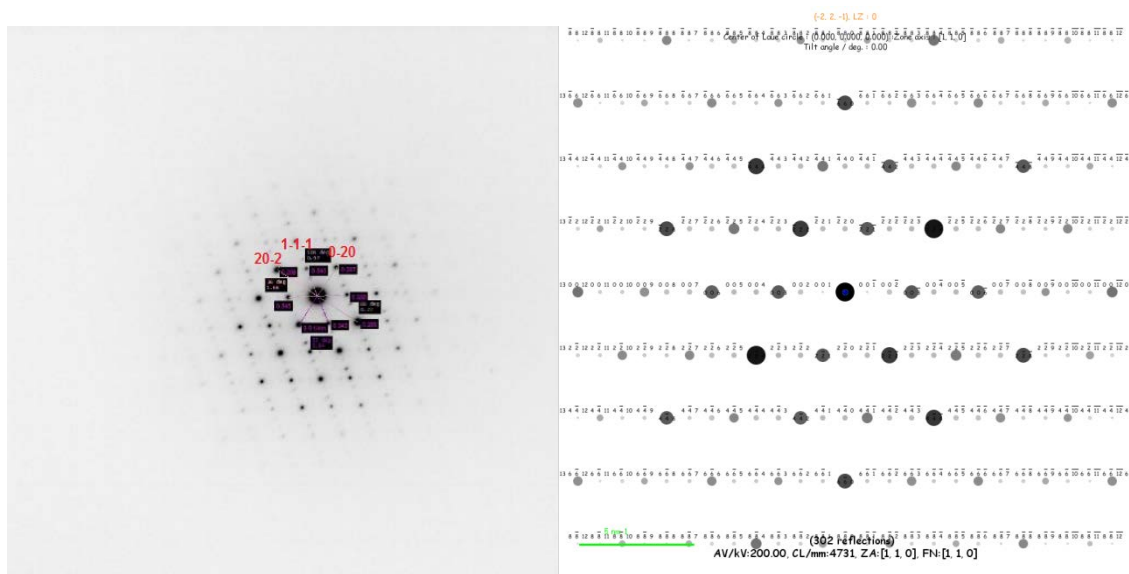


Fig. 137. Diffraksjon 2 ned $[101]_{\text{kubisk}}$. Til høyre er simulert diffraksjon i JEMS her med ordnet struktur i heksagonalt aksesystem.

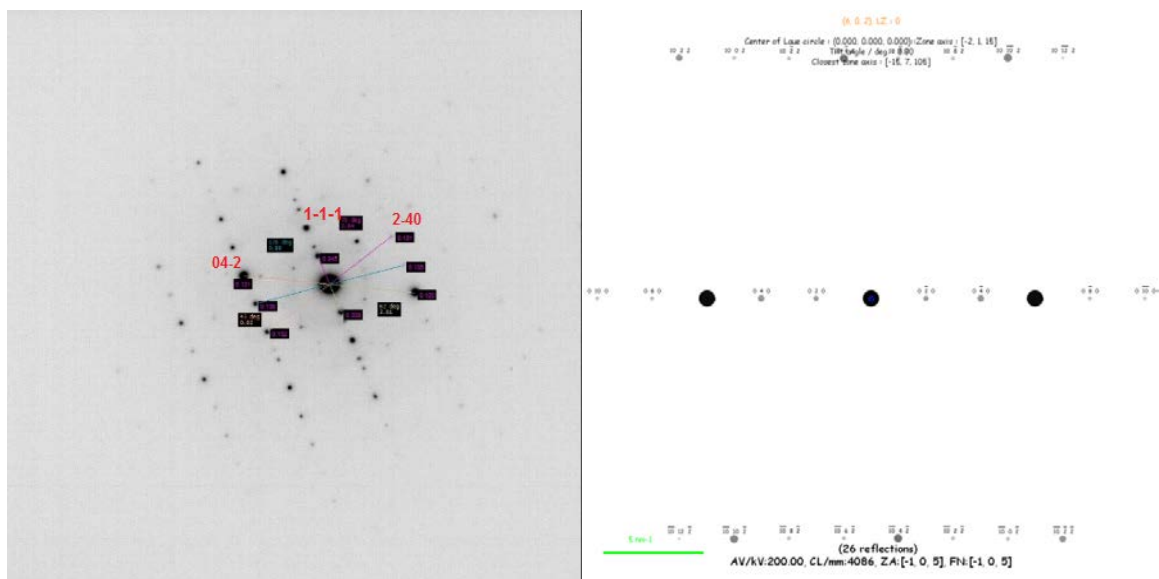


Fig. 138. Diffraksjon 3 ned $[112]_{\text{kubisk}}$. Vippet 20 grader, teoretisk vippet 19.5 grader. Til høyre er simulert diffraksjon i JEMS her med ordnet struktur i heksagonalt aksesystem.

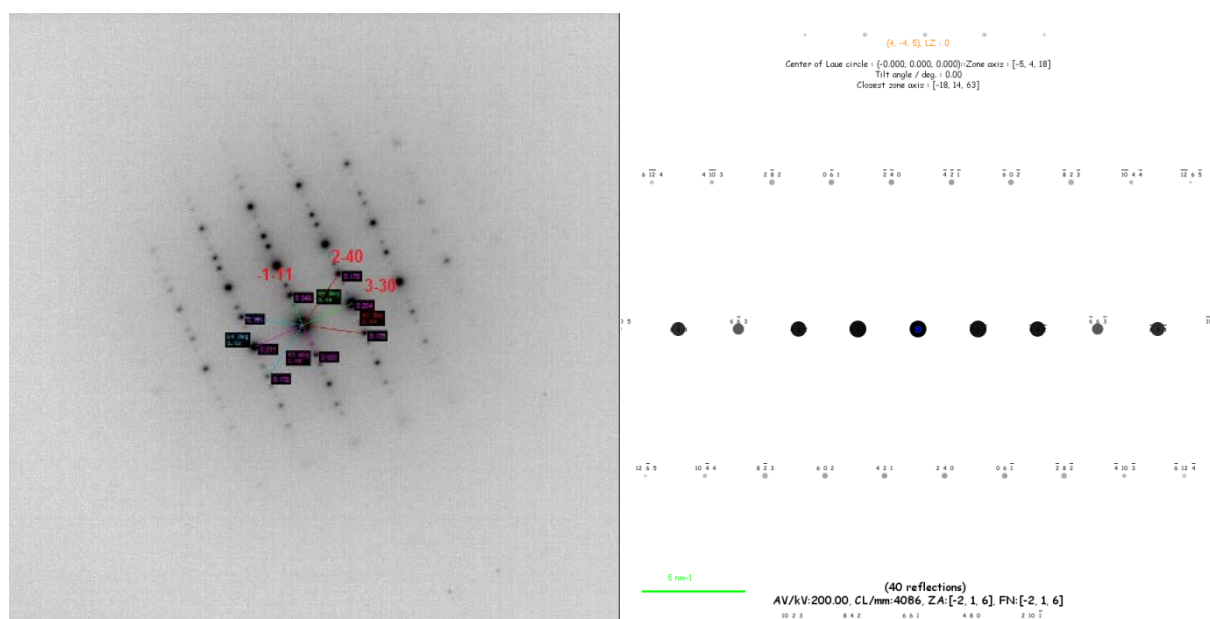


Fig. 139. Diffraksjon 4 ned $[213]_{\text{kubisk}}$. Vippet 29.1 grader, teoretisk vippet 30,0 grader. Til høyre er simulert diffraksjon i JEMS her med ordnet struktur i heksagonalt aksesystem.

Denne effekten kan komme av at man observerer to overstrukturer som overlapper i diffraksjonsmønsteret. Dette kan ha opphav i tvillinger i prøven, hvor fasen i $(\text{Ti}_{0.67}\text{Zr}_{0.32}\text{Hf}_{0.1})\text{NiSn}$ har grodd i flere retninger og kornet får da tvillingrenser når fasene møtes. I figur 140 illustrerer vi effekten når det er lik sannsynlig for at det dannes korn med overstruktur i de fire $\langle 111 \rangle$ -retningene. I figuren er bare to av disse fire inne i projeksjonen.

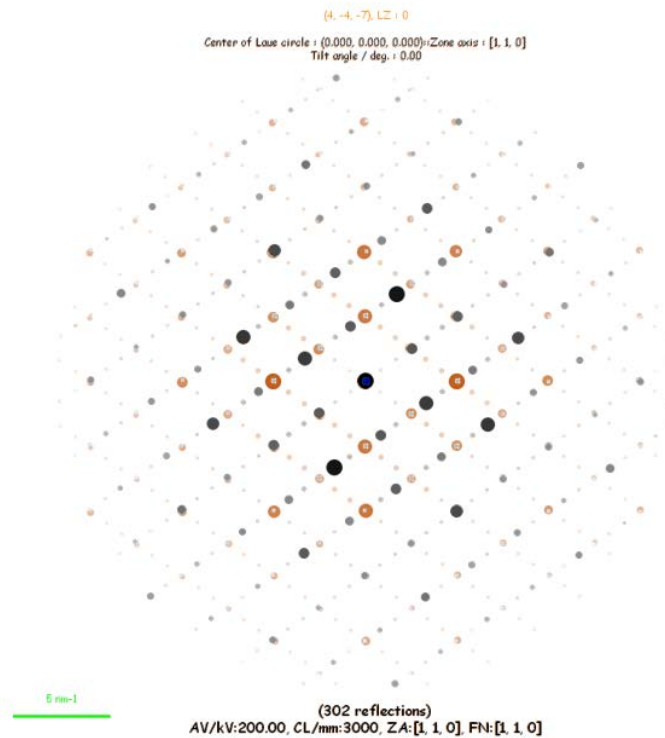


Fig. 140. Overstrukturen kan simuleres langs to diagonaler (111). Orange prikker er rotert 135 grader om origo.

Et problem med modellen er at den også fører til ekstrareflekser i projeksjoner ned [111] i den kubiske cella, se fig. 141. Disse er ikke observert i eksperimentet. Dette kan tyde på at modellen er feil, eller så er ekstrarefleksene så svake at de ikke ble fanget opp under eksperimentet. Husk også at simuleringen er gjort under forutsetning av fullstendig ordning. Dersom ordningen ikke er fullstendig vil refleksene som skyldes overstrukturen bli enda svakere.

Overstruktur med flyttede nikkelatomer

En annen hypotese er at dette kan komme av at Ni-atomene ikke lenger sitter i sine vanlige tetraederhull. I figur 128 kan det se ut som det er tomme lag i strukturen, det er her B-atomene sitter i en fylt Heusler, AB_2C . Det kan tenkes at det ikke er energetisk kostbart med stablefeil i B-lagene. Hvis dette skjer på en ordet måte kan dette tenkes å gi slike diffraksjonseffekter som vi har observert. Simulerte dette ved å flytte et lag med Ni-atomer fra et sett til et ledig ett (se fig. 128). Observerte også her at dette kan lede til overstruktur med to ekstra reflekser mellom de vanlige (her har de litt andre intensiteter se figur 141 og 142 under). Her så vi også ekstra reflekser i [111] orienteringen, men i eksperimentet så vi ikke det. Enten fordi

refleksene var for svake eller fordi overstrukturen i den simulerte i realiteten må overeksponeres mye mer for å synes med diffraksjon i TEM.

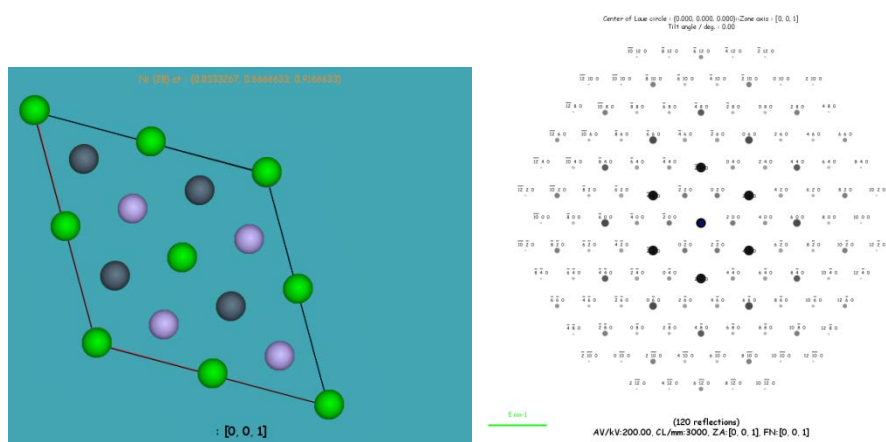


Fig. 141. Ser ned [001] av heksagonal (kubisk 111 ekvivalent) AgNiSn med forflyttet Ni-lag. (Ag grønn, Sn sort og Ni rosa)

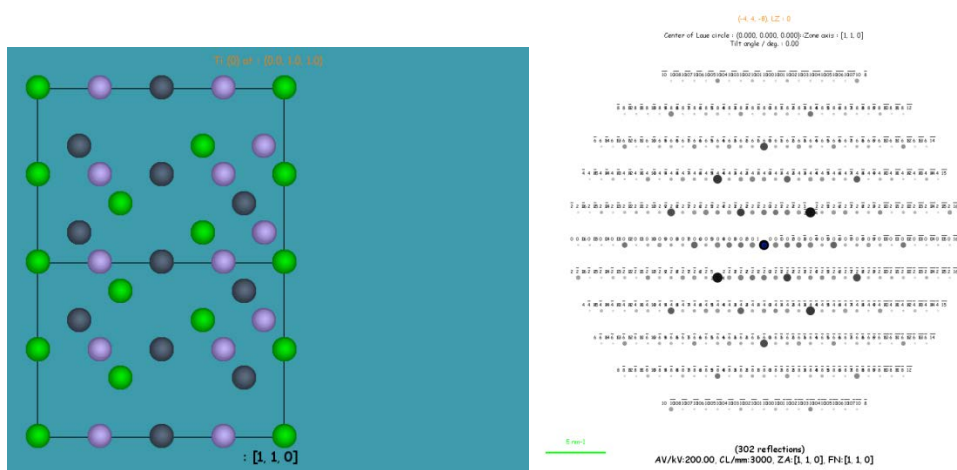


Fig. 142. Ser ned [110] av heksagonal (ekvivalent med kubisk) AgNiSn med forflyttet Ni-lag. (Ag grønn, Sn sort og Ni rosa)

Dette åpner også for at de lagene som ligger på hver side av Ni får svekket bindingene grunnet økt avstand mellom seg (se fig. 128) og det kan være grunnen til at man i TEM som regel observerer en foretrukket orientering ned [100], [110], eller [111] i pulverprøver av HH. Dette er fordi krystallene her lar seg lett klyve langs Ni-lagene når man knuser materialet til pulver.

Det er også beskrevet lignende effekter som det vi observerer, men hvor det forklares med en kombinasjon av dobbeltspredning og tvillinggrenser, se f.eks. [36] Om dette kan være tilfelle

også i her avhengig av om slike tvillinger kan dannes med riktig orientering i forhold til $\langle 111 \rangle$ -retningene i den kubiske HH-strukturen.

Denne fasen bare er funnet i ett korn, som hadde en annen sammensetning enn prøvens totalsammensetning. Vi har laget en prøve med sammensetningen som EDS-analysen ga, $(\text{Ti}_{0.67}\text{Zr}_{0.32}\text{Hf}_{0.1})\text{NiSn}$, men undersøkelser med XRD har ikke gitt indikasjoner på noen overstruktur i prøven etter bråkjøling fra 850 °C. Prøven er også blitt langsomt avkjølt (ca. en uke fra 800 til 400 °C). Siden overstrukturer typisk er et lavtemperaturfenomen er det her man kan vente å finne den. XRD-undersøkelse av denne gir ingen indikasjon på nærvær av en overstruktur. Det er ikke gjort TEM på denne prøven og siden slike fenomener ofte er lettere å detektere med TEM kan man ikke se bort i fra at det er ordninger i denne prøven. Dessverre har det ikke vært tid til å studere denne prøven før fristen for innlevering av dette arbeidet. Videre diskusjon av overstrukturen bør derfor avventes til evt. videre funn av den.

5.1.3 Tynnfilm

Ved tynnfilmsyntese deponerte vi Ti, Ni og Sn. Sputrertestene viste en lav deponeringshastighet fra 0,01 Å/s til 0,1 Å/s og dette kan være på grunn av at det ikke var god nok kontakt mellom målmaterialet i skivene og magnetronene. Dette ville gitt en lav strøm, færre ioniserte atomer, dermed tregere sputring av målet og treg deponering av substratet. Det kan også skyldes lite kontroll på parameterne i sputtermaskinen. For eksempel sputringsvinkel, som kan ha gjort at det ble deponert mindre på substratet enn kvartskrystallene i sensorene og gitt en falsk positivt signal.

6 Konklusjon

Har i denne oppgaven lagd bulkprøver med lysbuesmelting for deretter å forsøke å syntetisere tynnfilmer. Lagde bulkprøver halv-Heusler materialgruppen av ANiSn med flere ulike sammensetninger: ZrNiSn, TiNiSn, $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{NiSn}$, $(\text{Ti,Zr,Hf})\text{NiSn}$ og $(\text{Ti}_{0.67}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.08})\text{NiSn}$.

Halv-Heusler er ikke enkelt å syntetisere og materialet må ofte etterbehandles ved oppvarming for å gi den nominelle atomære sammensetningen. Dette gjelder spesielt de kvartære (fire) og kvinternære typene (fem typer grunnstoffer).

Vippeseriene i TEM med diffraksjon bekrefter at de har riktig Braviasgitter og EDS i TEM tilsier at de også har den nominelle sammensetningen. ANiSn har en ABC NaCl-type struktur. Denne har romgruppen F-43m, det vil si en flatesentrert (face centered) kubisk struktur med full tetraedrisk symmetri. [40] Det betyr at den i det resiproke rom vil se ut som den er en BCC struktur (romsentrert kubisk) på grunn av utslokkingsreglene fra strukturfaktoren.

Der det observeres fase-separasjon i bulk som er lett å se i SEM, men ikke i OM eller TEM. Selv med varmebehandling av bulkprøver ender vi ikke opp med et produkt som er en enkel fase.

Vi observerte overstruktur i $(\text{Ti,Zr,Hf})\text{NiSn}$ i ett enkelt korn med en spesiell sammensetning, $(\text{Ti}_{0.67}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.08})\text{NiSn}$. Da en ny prøve med riktig nominell sammensetning ble laget fant vi ikke denne effekten igjen etter å ha karakterisert den i TEM. Dette kan tyde på at dette er en sjelden effekt og vi viser ved simulering av HH-strukturen at den kan få denne effekten i diffraksjon om to titanlag og et Zr/Hf-lag ligger lagvis i strukturen.

De testsputrede filmene ga et positivt inntrykk hvor tykkelse og rate var reproducerbar. I de varmebehandlede filmene kan det se ut som dette ikke var tilfellet. Tynnfilmprøver krever tilsvarende analyseteknikker og dette kom tydelig fram i analysen. XRD, som er en bulkanalyse fikk bare signal fra substratet. Det er derimot bedre å analysere med GIXRD, fordi lavere vinkler gir mindre signal i dybderetningen og mer i lengden (overflaten). Denne effekten kom også fram i XRR hvor tykkelsen på lagene i filmen kunne beregnes. Filmene var bare noen nanometer tykke og dermed var det ikke mulig å studere i SEM, men måtte testes i TEM. Siden tynnfilmene 13, 14 og 15 ikke kunne samdeponeres med alle komponentene

samtidig så var heller ikke varmebehandlingen ideell for alle. Det kom tydelig fram i TEM-analysen av filmene at de ikke var jevne tynnfiler, men øyer av deponert materiale som ikke hadde HH sammensetning.

I denne oppgaven har vi tatt i bruk mange karakteriseringsmetoder. Disse komplimenterer hverandre for å gi et mer helhetlig bilde av prøver. Tynnfiler kan studeres ved bruk av typiske bulk karakteriseringsmetoder, men ofte er det mer nyttig å bruke egnede tynnfilmteknikker. Lavinkelrøntgen (GIXRD) og reflektometri (XRR) ble her brukt. For å observere slike filmer når de er i nanometerregimet er det nødvendig å bruke metoder som TEM, hvor den romlige oppløsningen i mikroskopet tillater å observere dem.

6.1 Forslag til videre arbeid

Basert på erfaringene som er gjort med arbeidet i denne masteroppgaven, kan metodene i syntesen jobbes videre med for å gi termoelektriske materialer som kan studeres og testes.

Overstrukturer i halv-Heuslere av typen (Ti,Zr,Hf)NiSn er noe som kan være verdt å undersøke nærmere i videre arbeid med dette.

Sputring som deponeringsmetode kan diskuteres om er en egnet måte å lage denne typen materialer. En kan benytte andre metoder for in-situ målinger for å få kontroll på parameterne i denne syntesemetoden. Her foreslås det å deponere alle komponentene samtidig for å få en mer homogen tynnfilm. Produktet kan også være lettere å varmebehandle hvis filmen er tykkere enn det som ble laget her. I videre arbeid kan andre deponeringsmetoder utprøves for å produsere tynnfilm av halv-Heuslere.

Appendiks B

XRD Diffraktogrammer

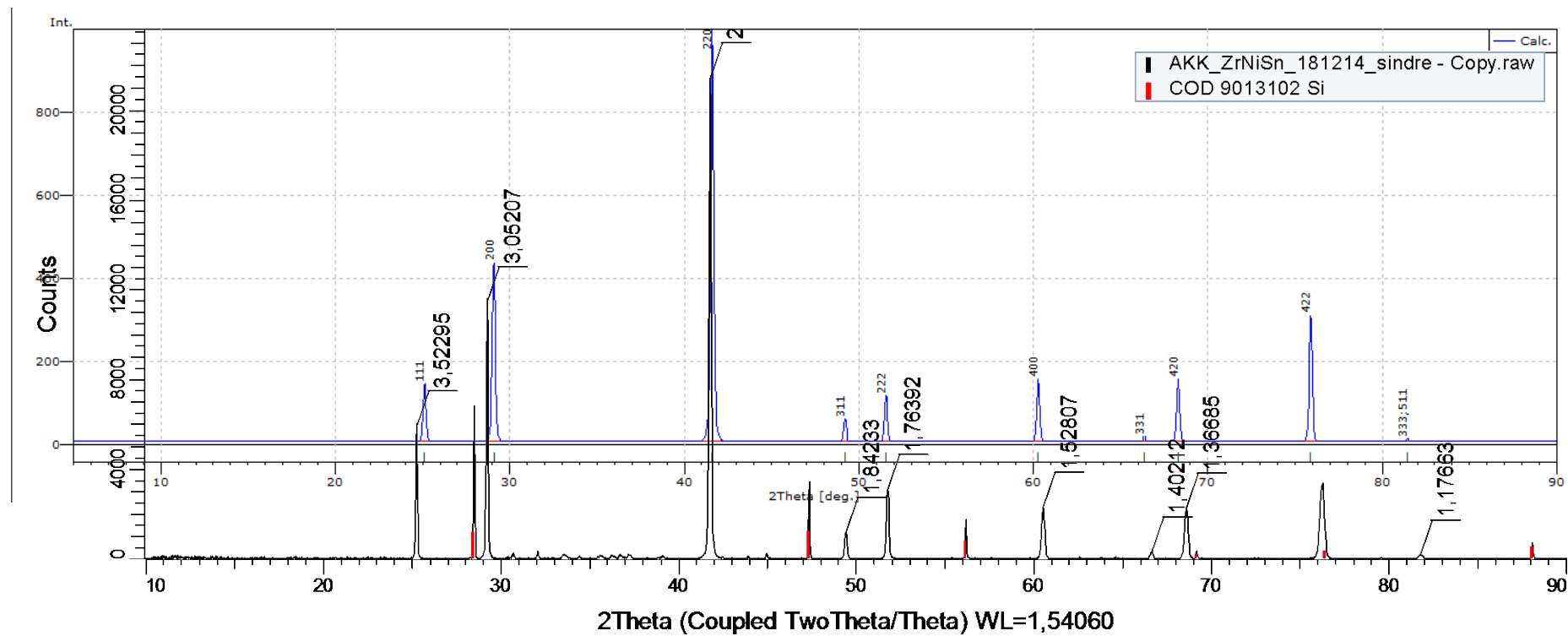


Fig. 143 Data fra Pearson's Crystal Data i blå sammenlignet med rådata fra ZrNiSn (sort), markert Si-topp i rødt.

Tabell 17. Data fra ZrNiSn. D-verdier for ulike krystallplan.

Nummer	D-Verdier	hkl	Mult.
1	3,527	1 1 1	8
2	3,055	2 0 0	6
3	2,186	2 2 0	12
4	1,843	3 1 1	24
5	1,765	2 2 2	8
6	1,528	4 0 0	6
7	1,402	3 3 1	24
8	1,367	4 2 0	24
9	1,247	4 2 2	24
10	1,176	5 1 1	24

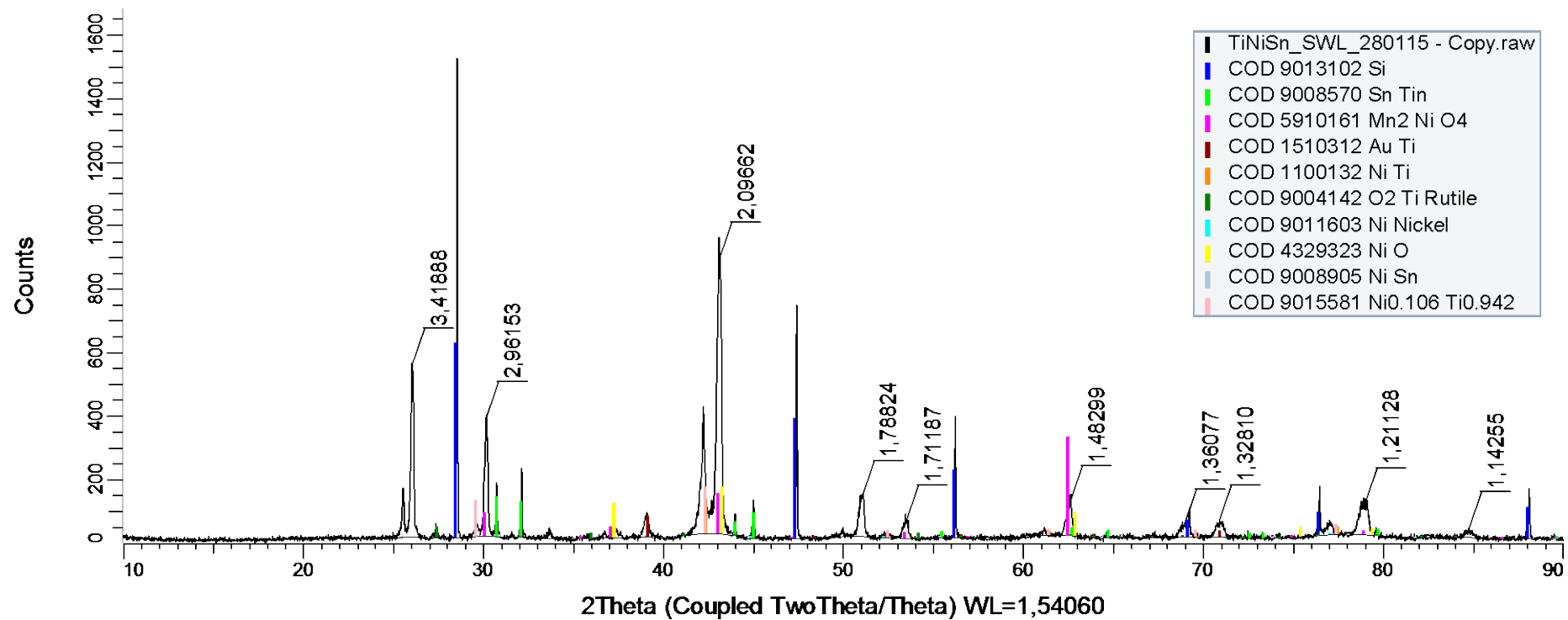


Fig. 144 XRD av TiNiSn (blå Si standard) (grønn TiSn) (gul NiO), med d verdier.

Tabell 18. Data fra TiNiSn. D-verdier for ulike krystallplan.

Nummer	D-Verdier	hkl	Mult.
1	3,422	1 1 1	8
2	2,965	2 0 0	6
3	2,096	2 2 0	12
4	1,788	3 1 1	24
5	1,712	2 2 2	8
6	1,482	4 0 0	6
7	1,360	3 3 1	24
8	1,328	4 2 0	24
9	1,211	4 2 2	24
10	1,142	5 1 1	24

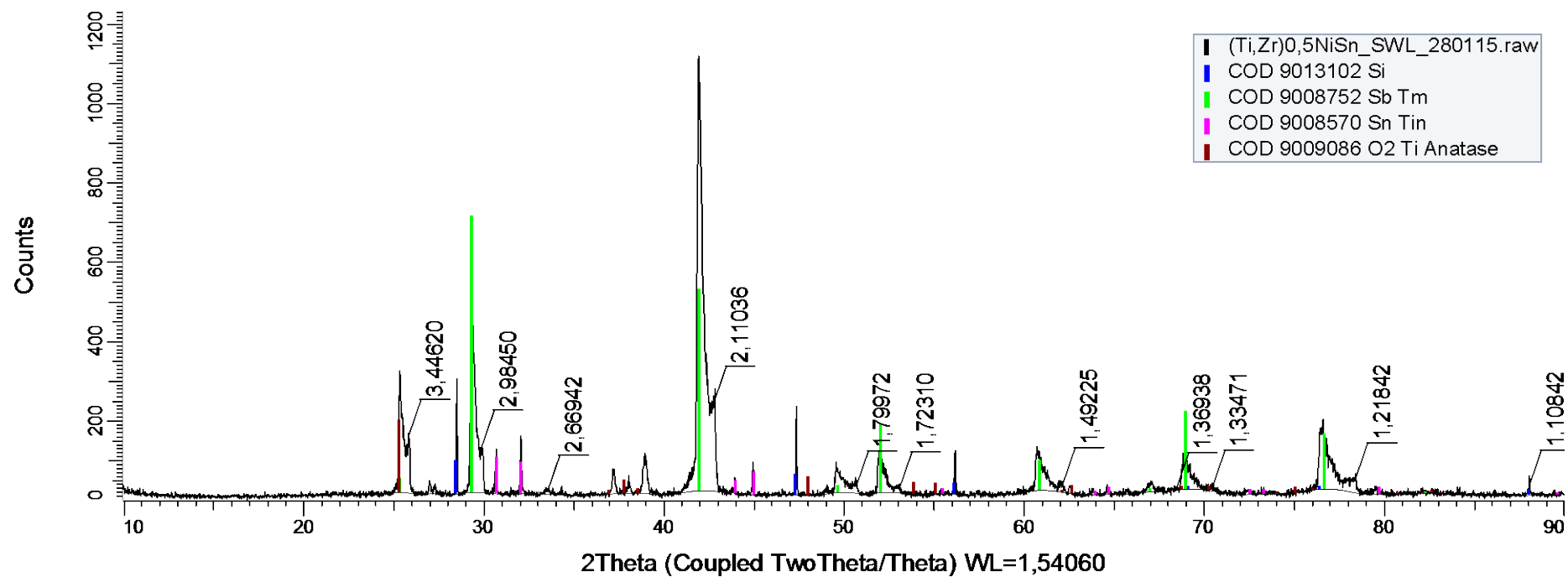


Fig. 145. XRD av $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{NiSn}$ (blå topper Si standard), laveste d-verdier markert.

Tabell 19. Data fra $(\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})\text{NiSn}$ med d-verdier for ulike krystallplan.

Nummer	D-Verdier (høy/lav)	hkl	Mult.
1	3,446	1 1 1	8
2	3,035/2,984	2 0 0	6
3	2,146/2,110	2 2 0	12
4	1,830/1,799	3 1 1	24
5	1,752/1,723	2 2 2	8
6	1,517/1,492	4 0 0	6
7	1,392	3 3 1	24
8	1,357/1,334	4 2 0	24
9	1,239/1,218	4 2 2	24
10	1,168	5 1 1	24

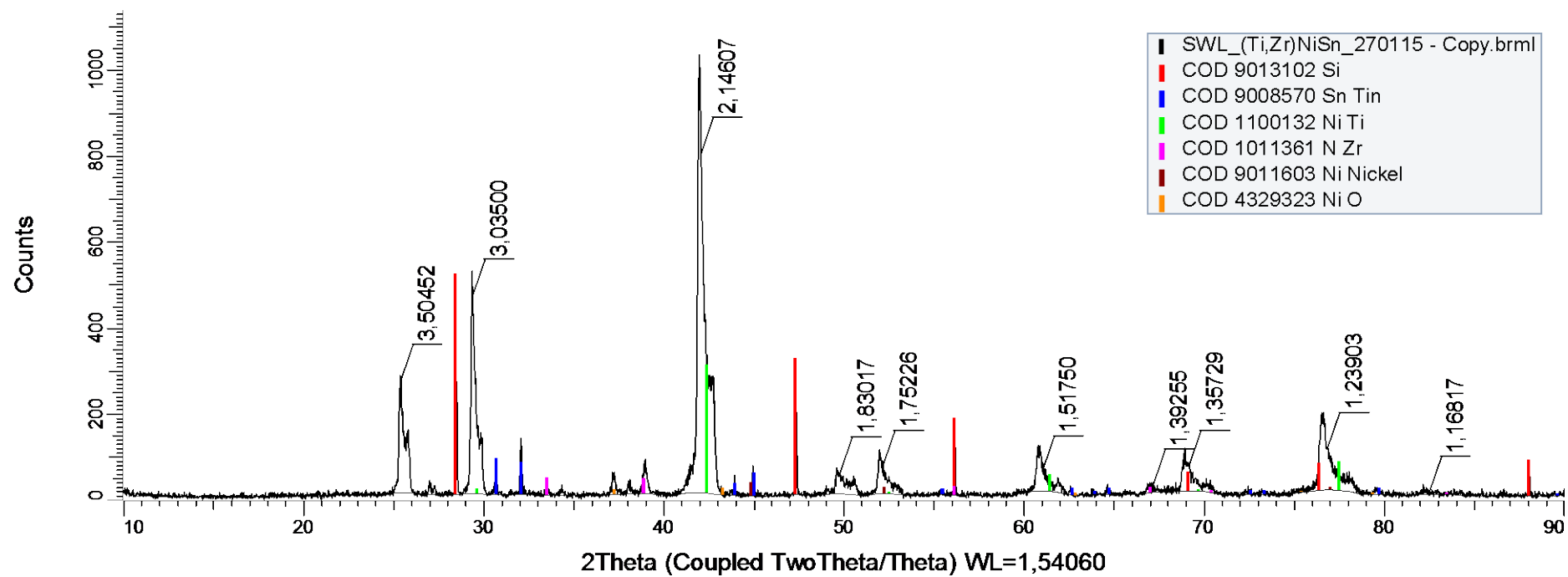


Fig. 146. Ny XRD av $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{NiSn}$ (rød topper Si standard) Høyeste d-verdier markert.

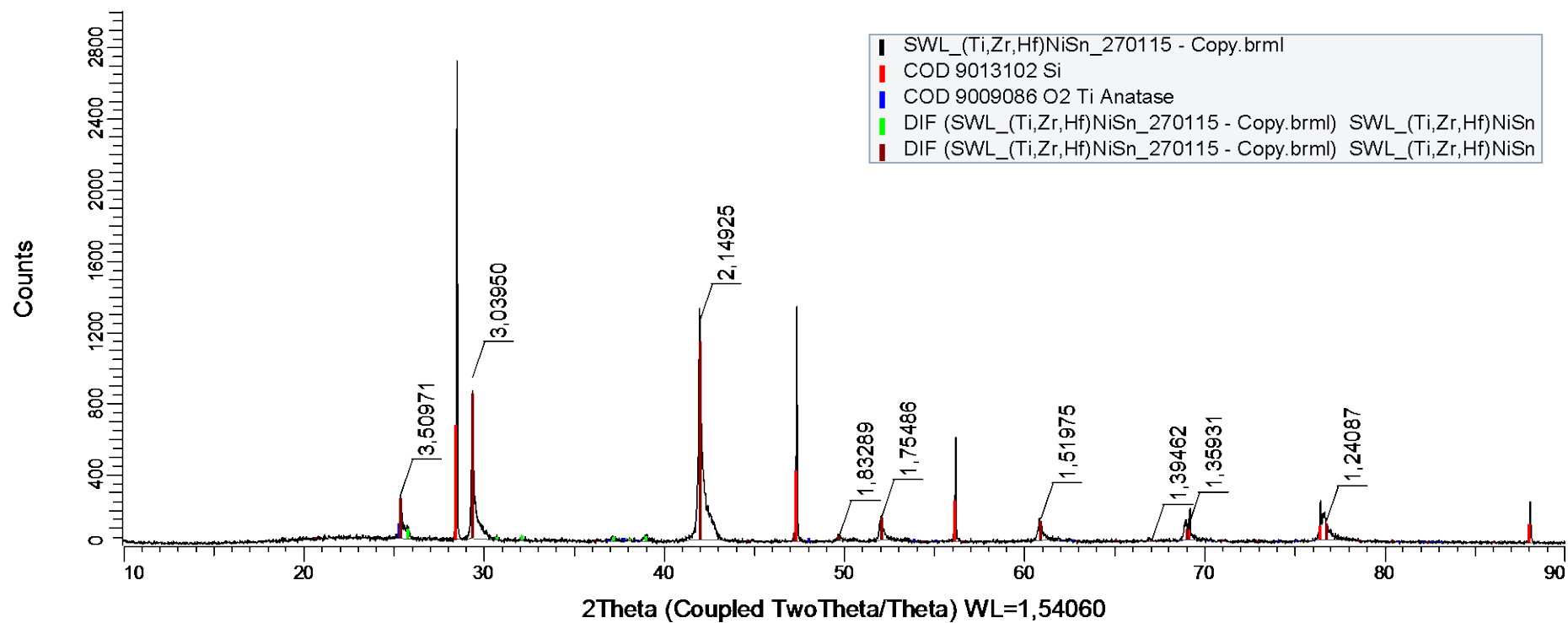


Fig. 147. XRD av (Ti,Zr,Hf)NiSn ser bare noen få ekstra topper, samt at hkl refleksene med høy symmetri er noe forskjøvet til høyere vinkler.

Tabell 20. Data fra (Ti,Zr,Hf)NiSn, med d-verdier for ulike krystallplan.

Nummer	D-Verdier	hkl	Mult.
1	3,509	1 1 1	8
2	3,039	2 0 0	6
3	2,149	2 2 0	12
4	1,832	3 1 1	24
5	1,754	2 2 2	8
6	1,519	4 0 0	6
7	1,394	3 3 1	24
8	1,359	4 2 0	24
9	1,240	4 2 2	24

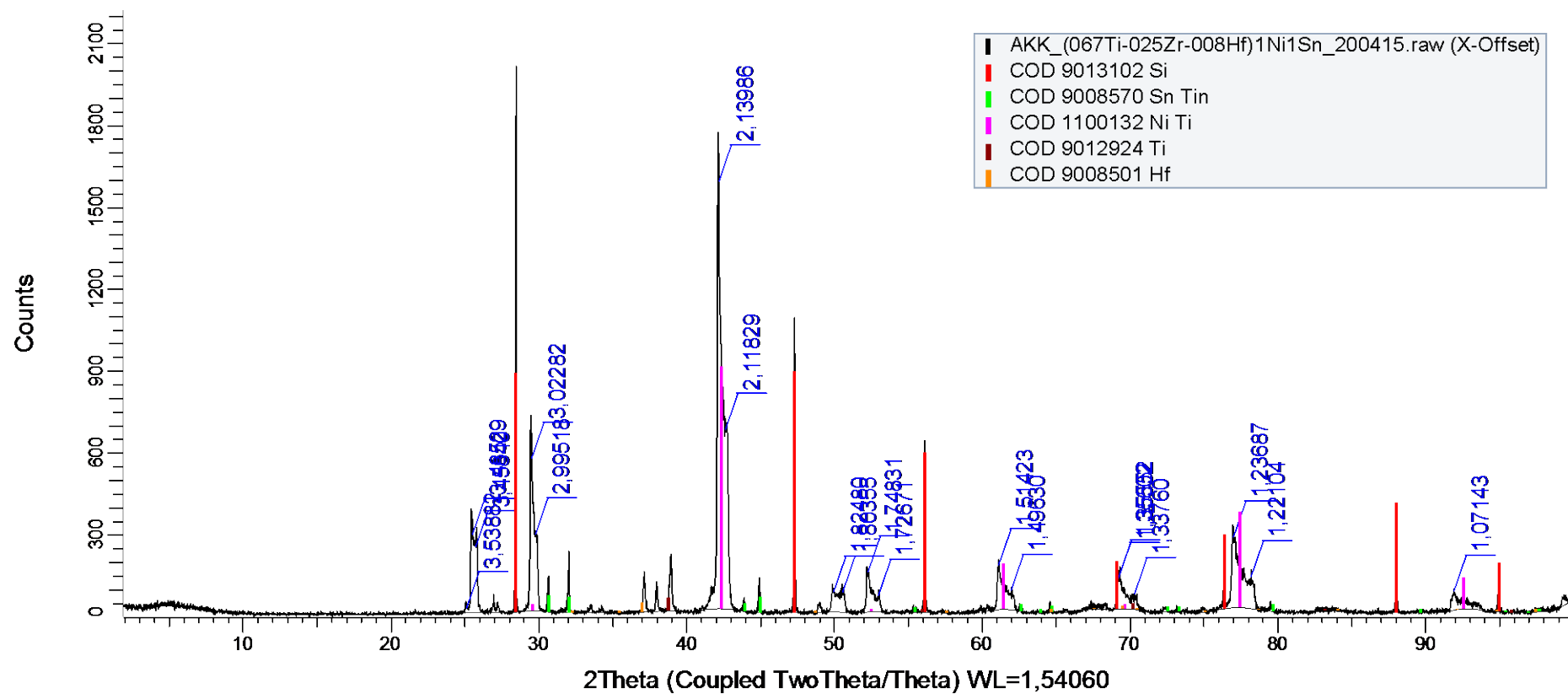


Fig. 148. XRD av $(\text{Ti}_{0.67}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.08})\text{NiSn}$. Viser at enhetscellen er større en TiNiSn prototypen. Med TiNiSn har $d = 0.2961$ denne har $d = 0.3027$. Som er 0.06 \AA grønm større enn den minste prototypen.

Tabell 21. Data fra $(\text{Ti}_{0,67}\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,08})\text{NiSn}$, med d-verdier for ulike krystallplan.

Nummer	D-Verdier (høy/lav)	hkl	Mult.
1	3,485	1 1 1	8
2	3,022/2,995	2 0 0	6
3	2,139/2,118	2 2 0	12
4	1,824/1,803	3 1 1	24
5	1,748/1,726	2 2 2	8
6	1,514/1,496	4 0 0	6
7	1,355/1,337	3 1 1	24
8	1,236/1,221	4 2 0	24
9	1,071	4 2 2	24

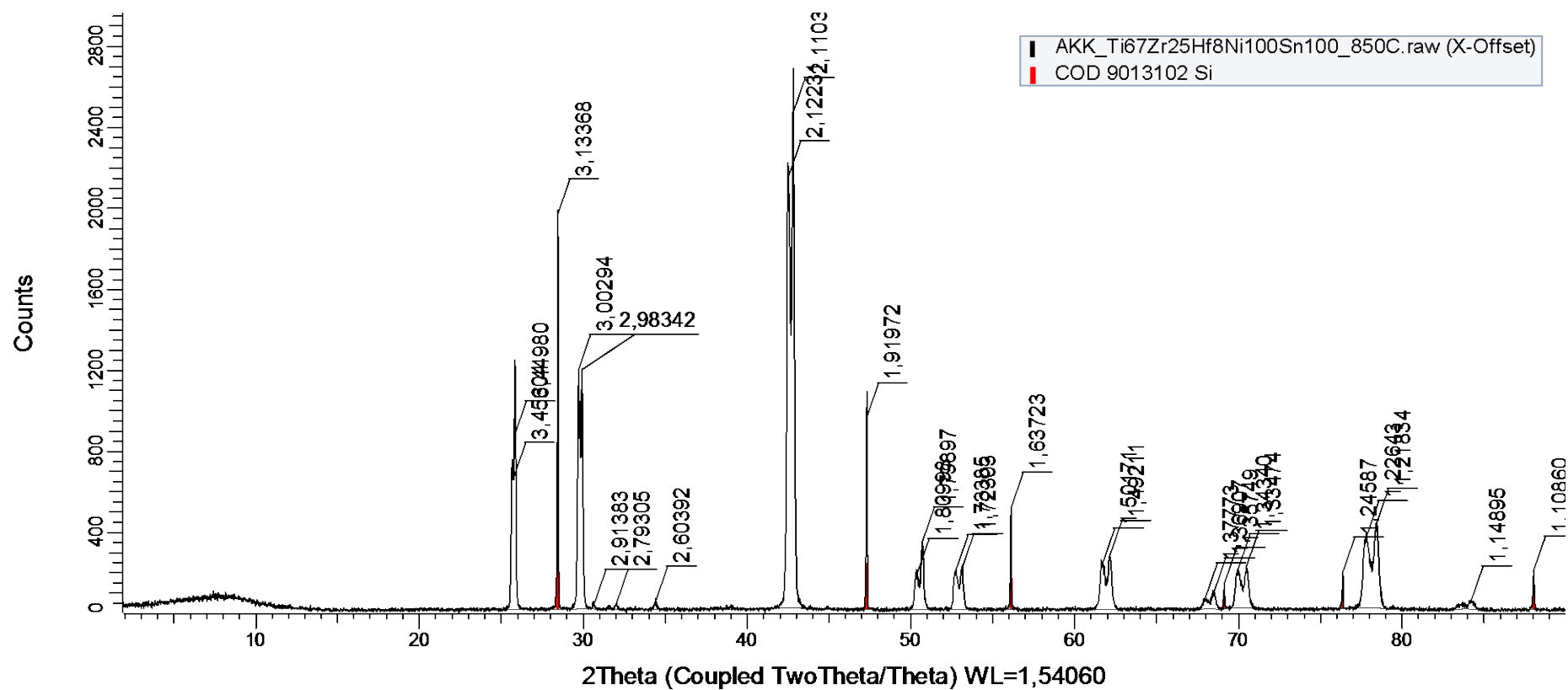


Fig. 149. XRD av $(\text{Ti}_{0,67}\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,08})\text{NiSn}$, varmebehandlet ved 850 C. Ser her doble topper, (200) er splittet med $d = 3,0029$ og $d = 2,9829$. Dette gir en krystallgitter størrelser på henholdsvis $r_1 = 6,006 \text{ \AA}$ og $r_2 = 5,965 \text{ \AA}$.

Tabell 22. Data fra (Ti_{0,67}Zr_{0,25}Hf_{0,08})NiSn varmebehandlet ved 850 C, med d-verdier for ulike krystallplan.

Nummer	D-Verdier (høy/lav)	hkl	Mult.
1	3,604/3,458	1 1 1	8
2	3,002/2,983	2 0 0	6
3	2,122/2,113	2 2 0	12
4	1,809/1,789	3 1 1	24
5	1,733/1,724	2 2 2	8
6	1,501/1,492	4 0 0	6
7	1,377/1,369	3 1 1	24
8	1,343/1,334	4 2 0	24
9	1,226/1,218	4 2 2	24
10	1,148	5 1 1	24

XRD Datablader og Tabeller

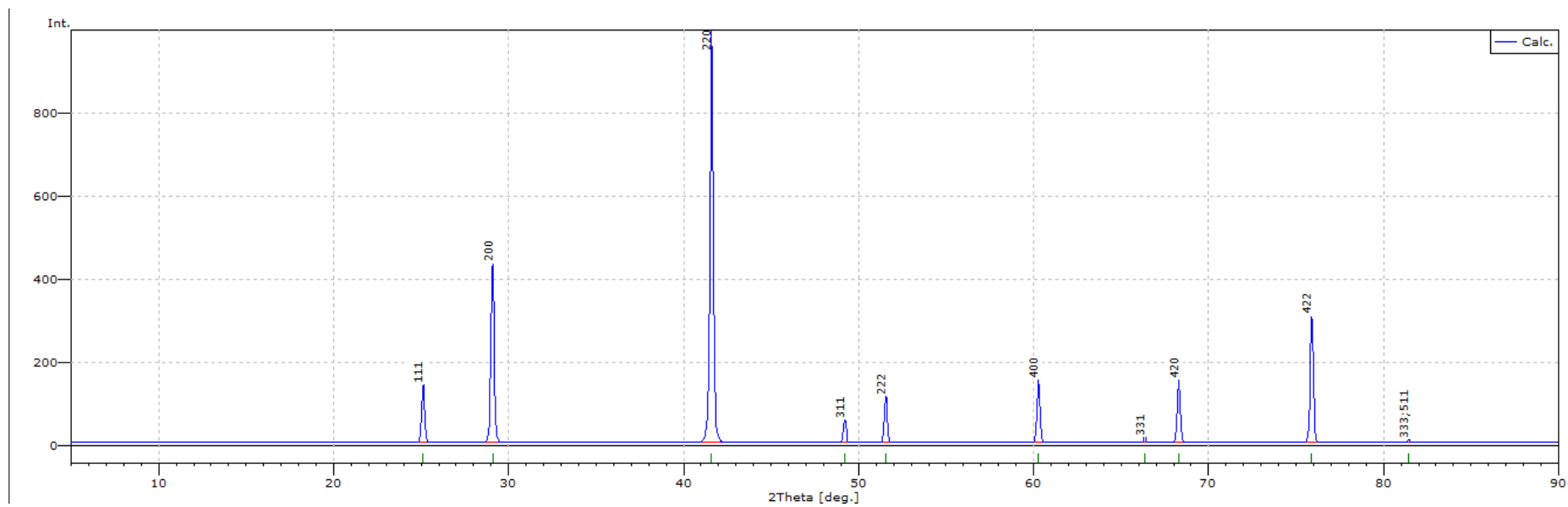


Fig. 150. XRD ZrNiSn. Data fra Pearson's Crystal Data [37]

Tabell 23. Data fra Pearson Crystal Data av ZrNiSn, med d-verdier for ulike krystallplan for ZrNiSn.

Nummer	D-verdi	2-theta	Int.	Hkl	Mult.
1	0.3543	25.120	149.0	1 1 1	8
2	0.3068	29.080	441.6	2 0 0	6
3	0.2169	41.600	1000.0	2 2 0	12
4	0.1850	49.220	65.3	3 1 1	24
5	0.1771	51.560	122.2	2 2 2	8
6	0.1534	60.280	159.7	4 0 0	6
7	0.1408	66.360	23.9	3 3 1	24
8	0.1372	68.300	161.0	4 2 0	24
9	0.1253	75.900	315.0	4 2 2	24
10	0.1181	81.440	12.3	5 1 1	24
11	0.1181	81.440	4.1	3 3 3	8

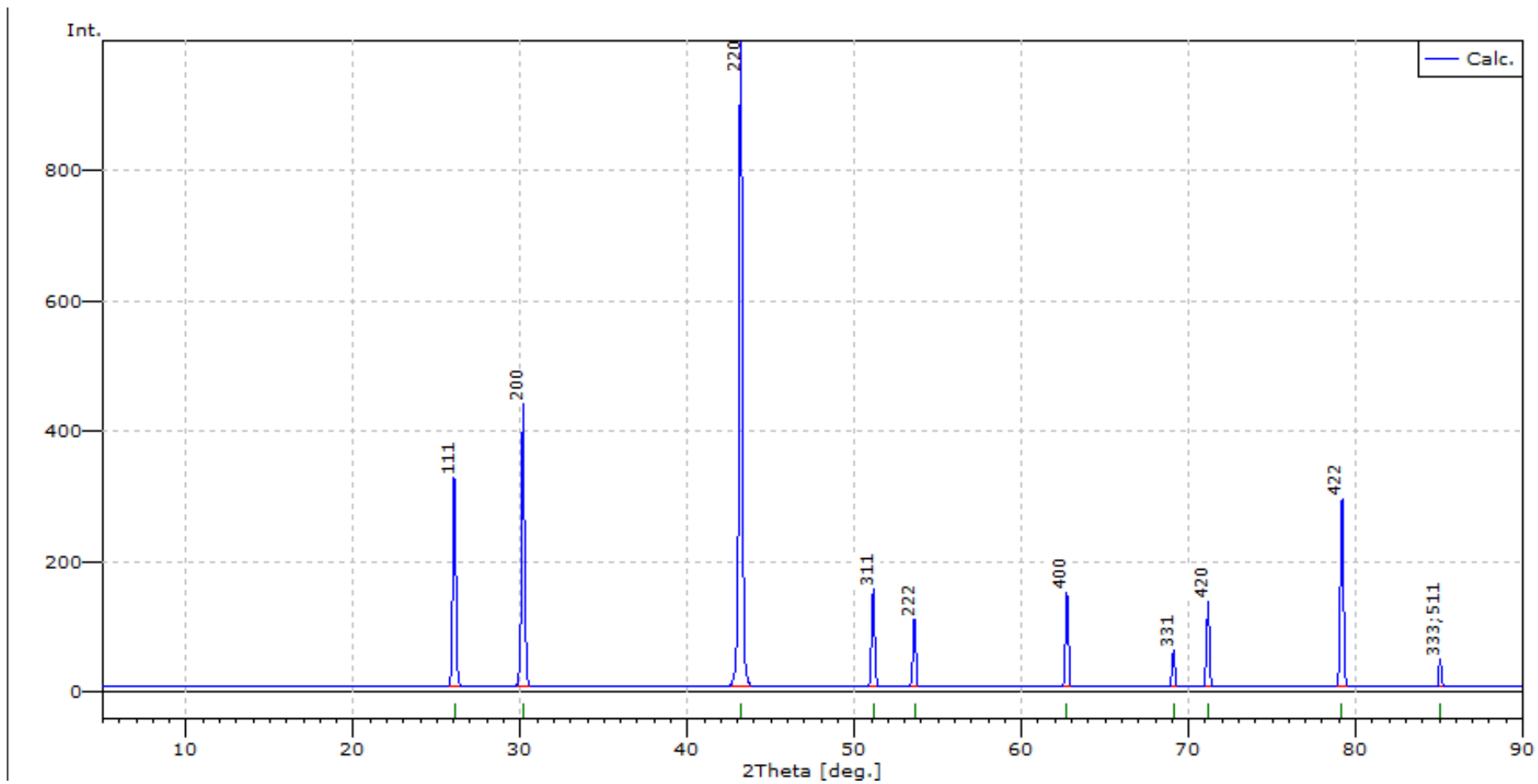


Fig. 151. Data fra Pearson Crystal Data av TiNiSn.

Tabell 24. Data fra Pearson Crystal Data av TiNiSn, med d-verdier for ulike krystallplan for TiNiSn.

Nummer	D-Verdi	2-Tetha	Int.	Re	Mult.
1	0.3419	26.040	332.5	1 1 1	8
2	0.2961	30.160	443.6	2 0 0	6
3	0.2093	43.180	1000.0	2 2 0	12
4	0.1785	51.120	159.0	3 1 1	24
5	0.1709	53.580	114.1	2 2 2	8
6	0.1480	62.720	153.4	4 0 0	6
7	0.1358	69.100	66.0	3 3 1	24
8	0.1324	71.160	140.2	4 2 0	24
9	0.1209	79.180	298.8	4 2 2	24
10	0.1140	85.060	39.9	5 1 1	24

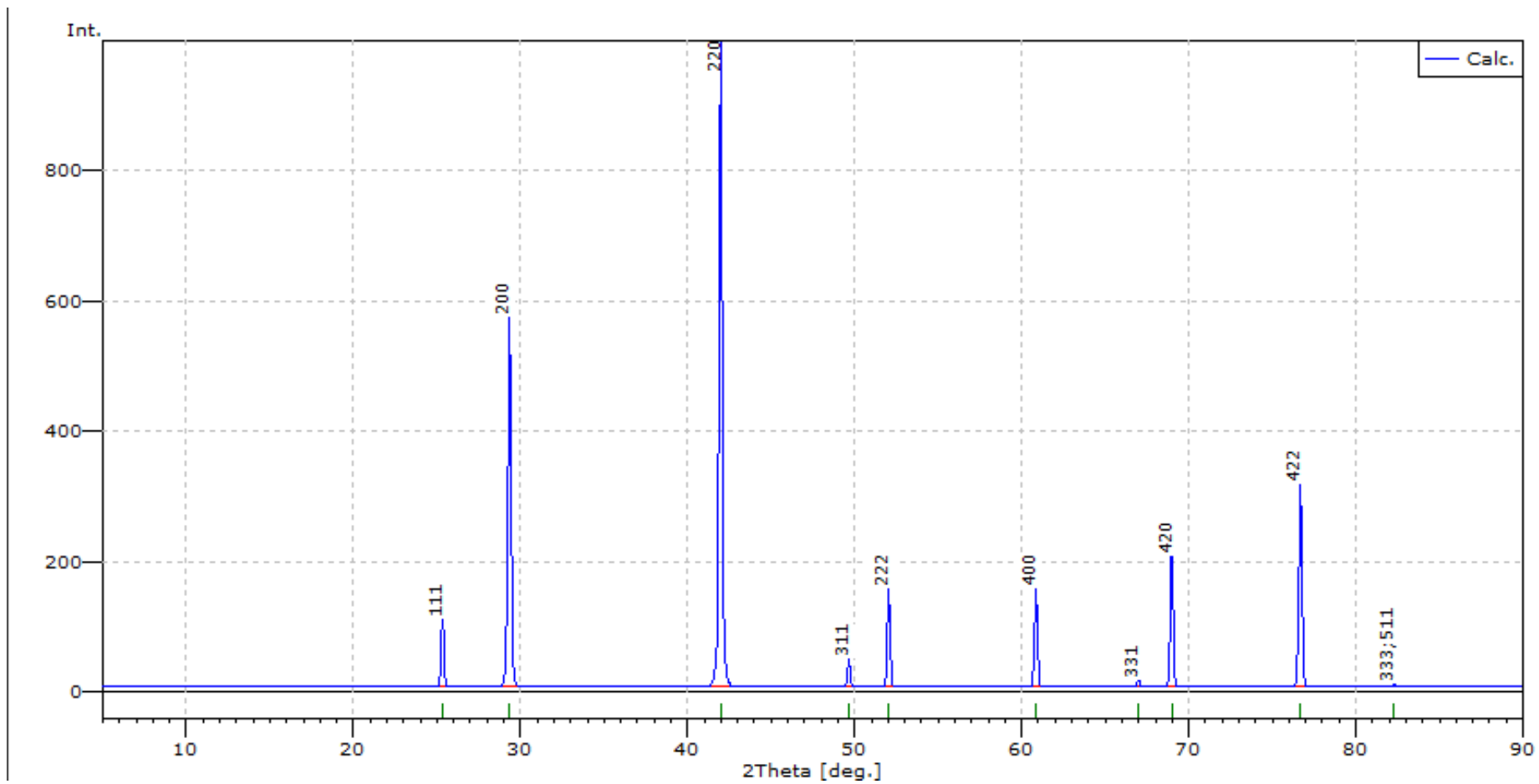


Fig. 152 XRD Data fra Pearson Crystal Data av HfNiSn.

Tabell 25. Data fra Pearson Crystal Data av HfNiSn, med d-verdier for ulike krystallplan for HfNiSn.

Nummer	D-verdi	2-theta	Int.	Hkl	Mult.
1	0.3512	25.340	111.9	1 1 1	8
2	0.3042	29.340	576.5	2 0 0	6
3	0.2151	41.980	1000.0	2 2 0	12
4	0.1834	49.660	52.2	3 1 1	24
5	0.1756	52.040	161.4	2 2 2	8
6	0.1521	60.860	161.3	4 0 0	6
7	0.1396	67.000	19.7	3 3 1	24
8	0.1360	68.980	210.5	4 2 0	24
9	0.1242	76.680	319.4	4 2 2	24
10	0.1171	82.300	10.4	5 1 1	24
11	0.1171	82.300	3.5	3 3 3	8

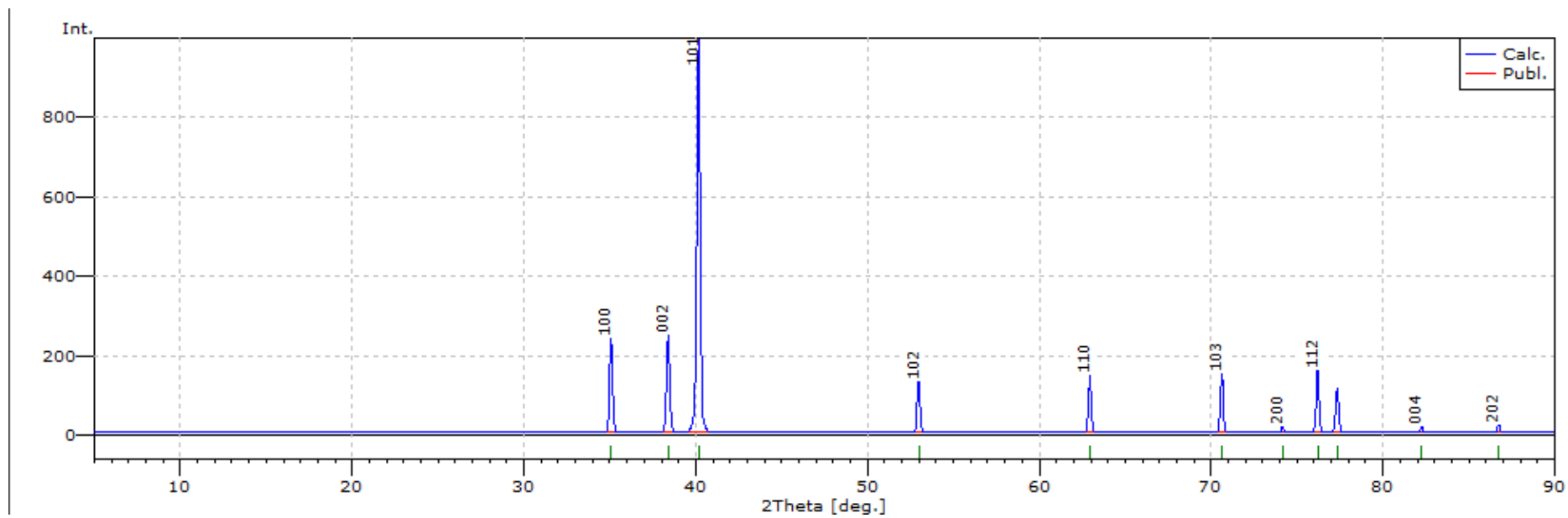


Fig. 153. Kalkulert XRD diffraktogram av Titan $P6_3/mmc$ (194).

Tabell 26. Tabulerte d-verdier for Titan $P6_3/mmc$ (194).

Nummer	D-verdi	2-theta	Int.	Hkl	Mult.
1	0.2555	35.080	248.5	1 0 0	6
2	0.2343	38.400	254.4	0 0 2	2
3	0.2244	40.160	1000.0	1 0 1	12
4	0.1727	52.980	138.2	1 0 2	12
5	0.1475	62.940	155.1	1 1 0	6
6	0.1333	70.620	159.2	1 0 3	12
7	0.1278	74.160	22.8	2 0 0	6
8	0.1248	76.200	167.8	1 1 2	12
9	0.1233	77.340	120.4	2 0 1	12
10	0.1171	82.240	22.6	0 0 4	2
11	0.1122	86.740	29.8	2 0 2	12

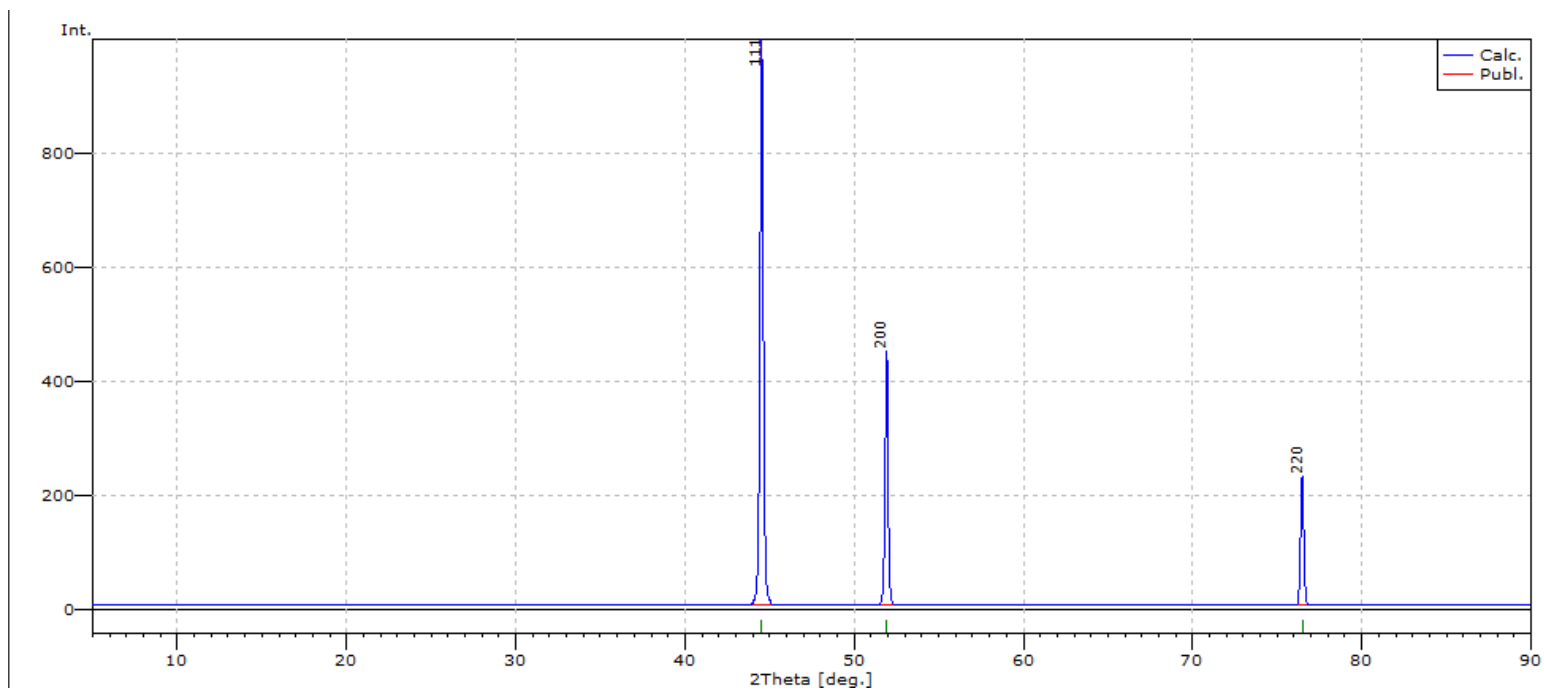


Fig. 154 Kalkulert XRD diffraktogram av Ni XRD av Ni, cF4 (225).

Tabell 27. Liste over kjente d-verdier Ni.

Nummer	D-verdi	2-theta	Int.	Hkl	Mult.
1	0.2032	44.540	1000.0	1 1 1	8
2	0.1760	51.920	454.8	2 0 0	6
3	0.1245	76.480	236.9	2 2 0	12

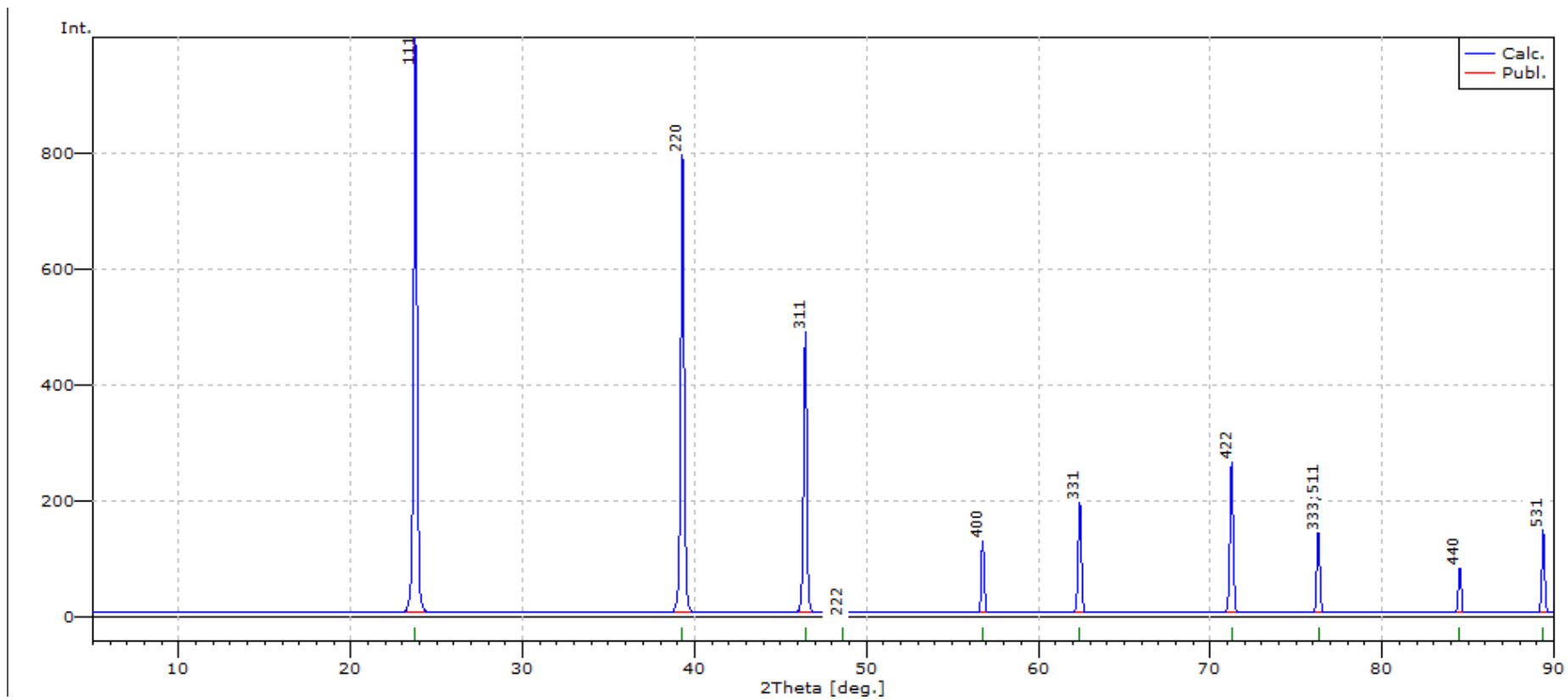


Fig. 155. Kalkulert XRD diffraktogram av Sn.

Tabell 28. Liste over kjente d-verdier for Sn

Nummer	D-verdi	2-theta	Int.	Hkl	Mult.
1	0.3741	23.760	1000.0	1 1 1	8
2	0.2291	39.300	800.5	2 2 0	12
3	0.1954	46.440	493.5	3 1 1	24
4	0.1871	48.640	0.0	2 2 2	8
5	0.1620	56.780	134.0	4 0 0	6
6	0.1487	62.420	200.0	3 3 1	24
7	0.1323	71.240	268.4	4 2 2	24
8	0.1247	76.300	110.6	5 1 1	24
9	0.1247	76.300	36.9	3 3 3	8
10	0.1145	84.520	85.8	4 4 0	12
11	0.1095	89.380	153.2	5 3 1	48

TEM av (Ti,Zr,Hf)NiSn

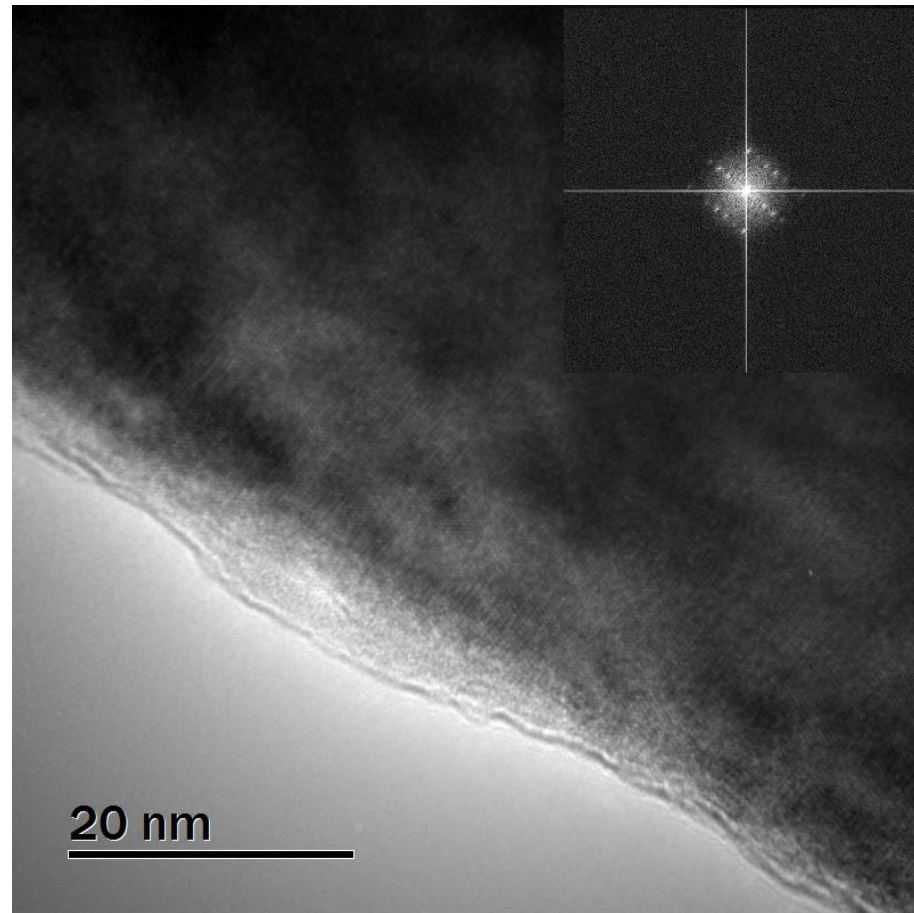


Fig. 156. HRTEM bilde av korn med overstruktur i (Ti,Zr,Hf)NiSn, ned [110] med defekter eller tvillinggrenser.

Tynnfilm resultater

Samdeponering og varmebehandling av tynnfilm

Tabell 29. Beregning av antall mol reaktanter og nødvendig vakuum i ampuller. Under varmebehandling av HH-tynnfilm

Navn	p (tetthet g/m3))	Mm (Molarmasse, g/mol)	Tm (smeltetemp. K)
Zr	6520000,00	91,22	2128
Ti	4500000	47,867	1941
Ni	8908000	58,69	1728
Sn	7365000	118,71	505
V ampulle [L]	0,0628		
R	8,314		
P	3E-10 [Bar] = 0,00003 [Pa]		
Nødvending trykk i glassampulle			
P= pRT = nRT/V	Test 13	Test 14	Test 15
P [Pascal]	0,00010247	5,5644E-05	4,1504E-05
V [L]	0,0628	0,0628	0,0628
R [konstant]	0,082057	0,082057	0,082057
T [Kelvin]	300	300	300
n [mol]	2,614E-07	1,4195E-07	1,0588E-07

XRR resultater

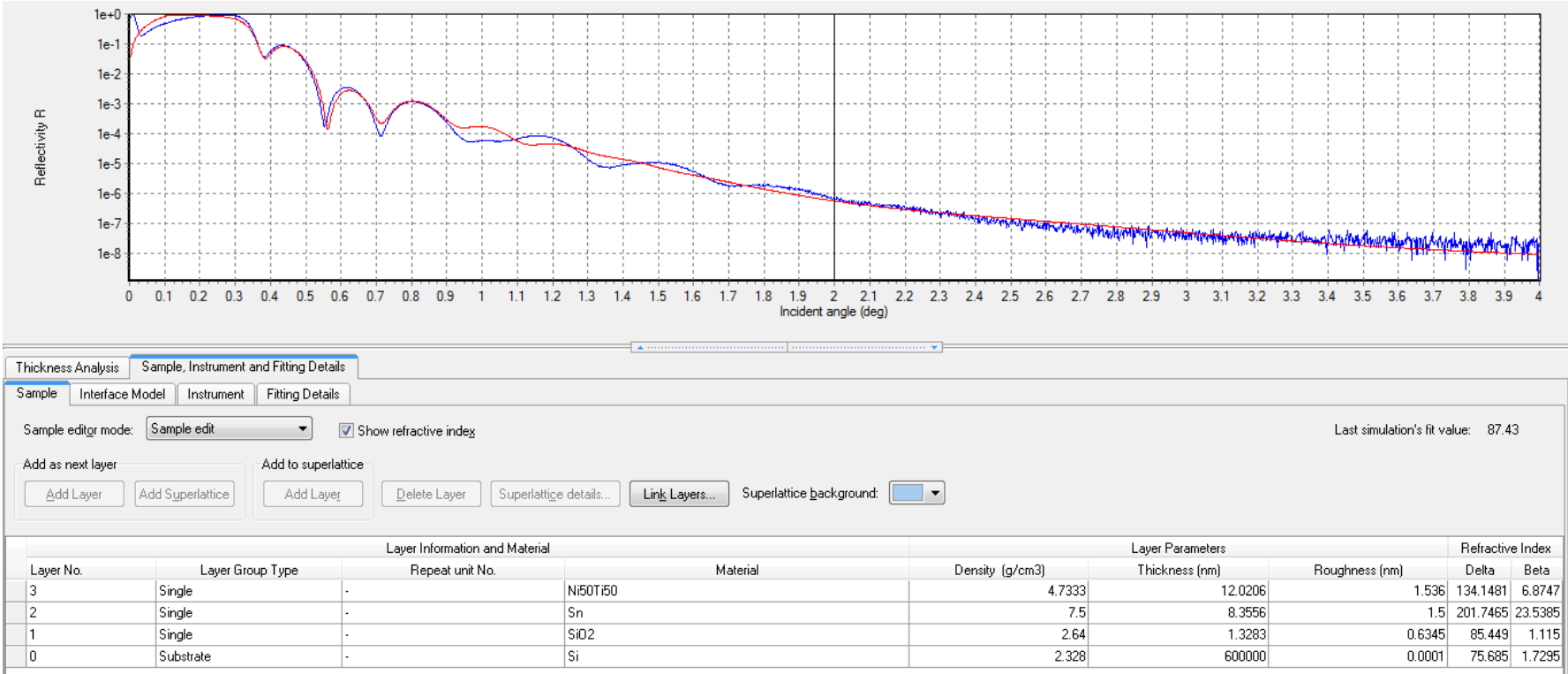


Fig. 157. XRR av tynnfilm 13 Ni-Ti deponert på Sn med SiO₂/Si substrat. Blå linje er rådata, rød er tilpasset kurve.

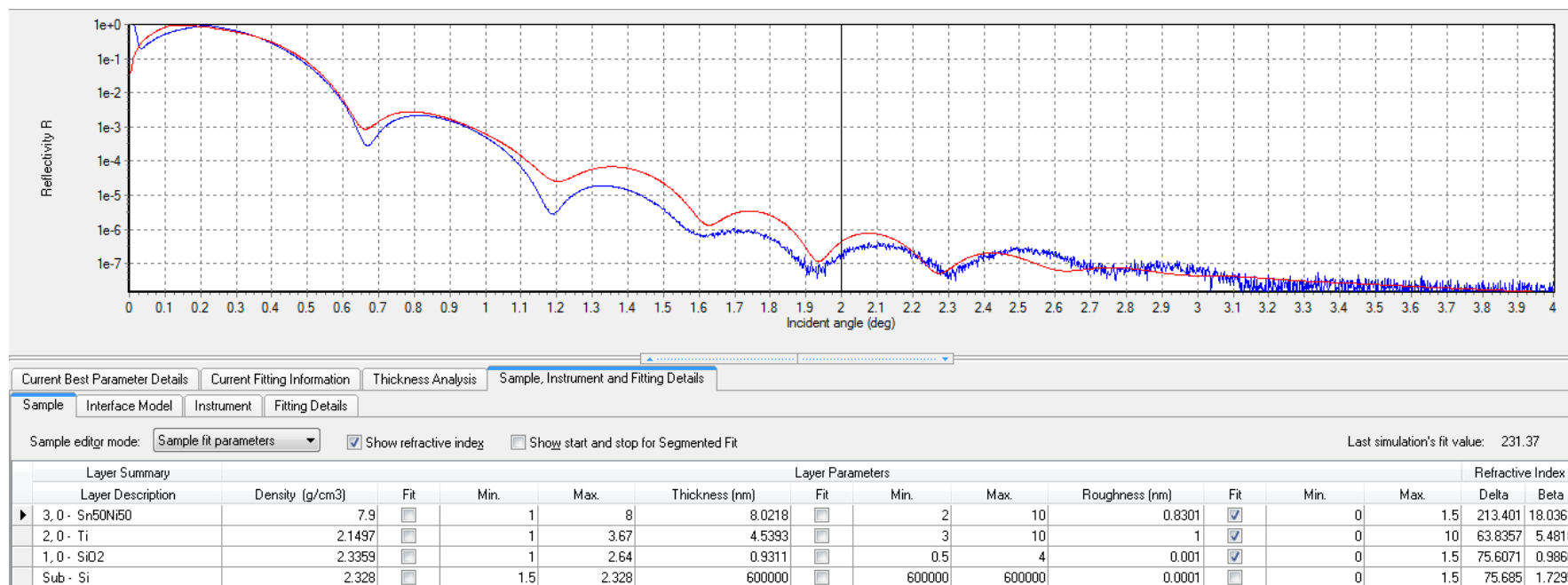


Fig. 158. XRR av tynnfilm 14 Sn-Ni deponert på Ti. Blå linje er rådata, rød er tilpasset kurve.

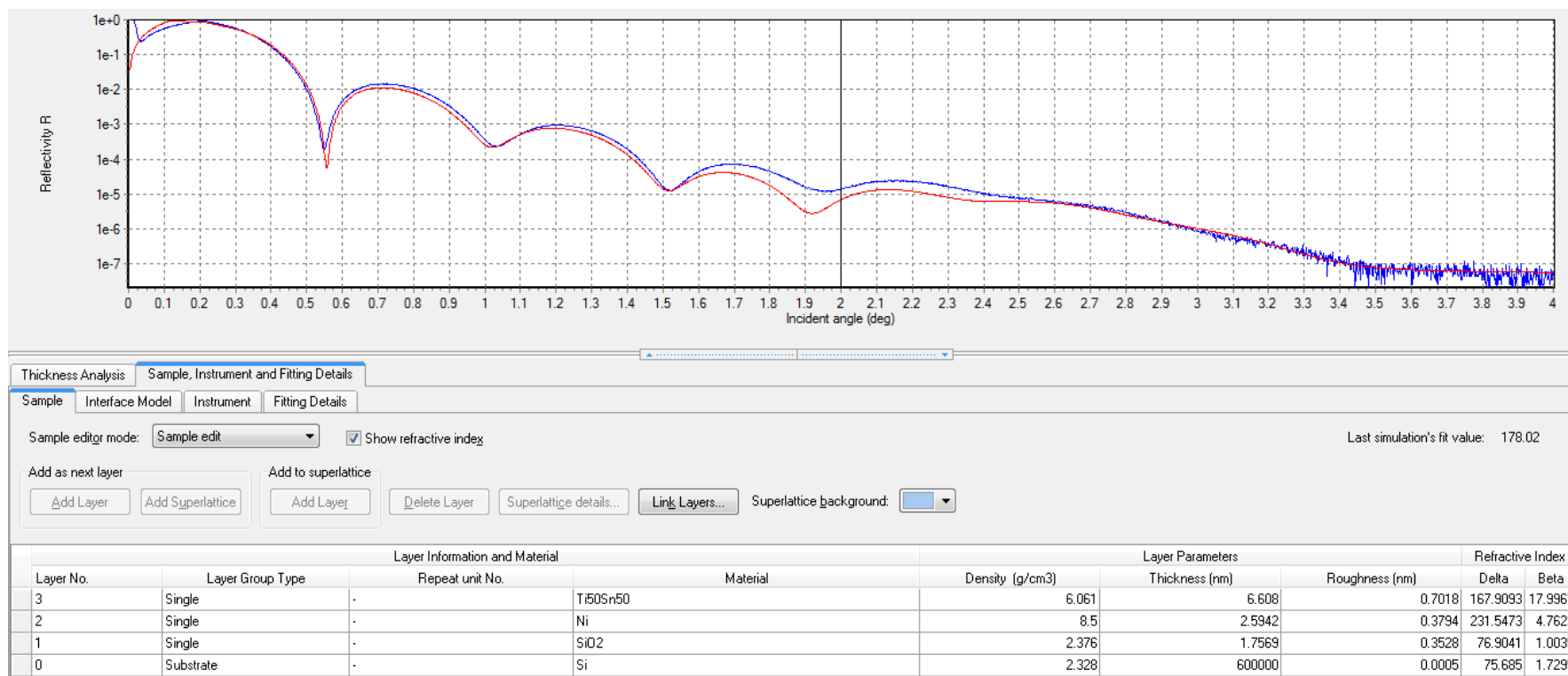
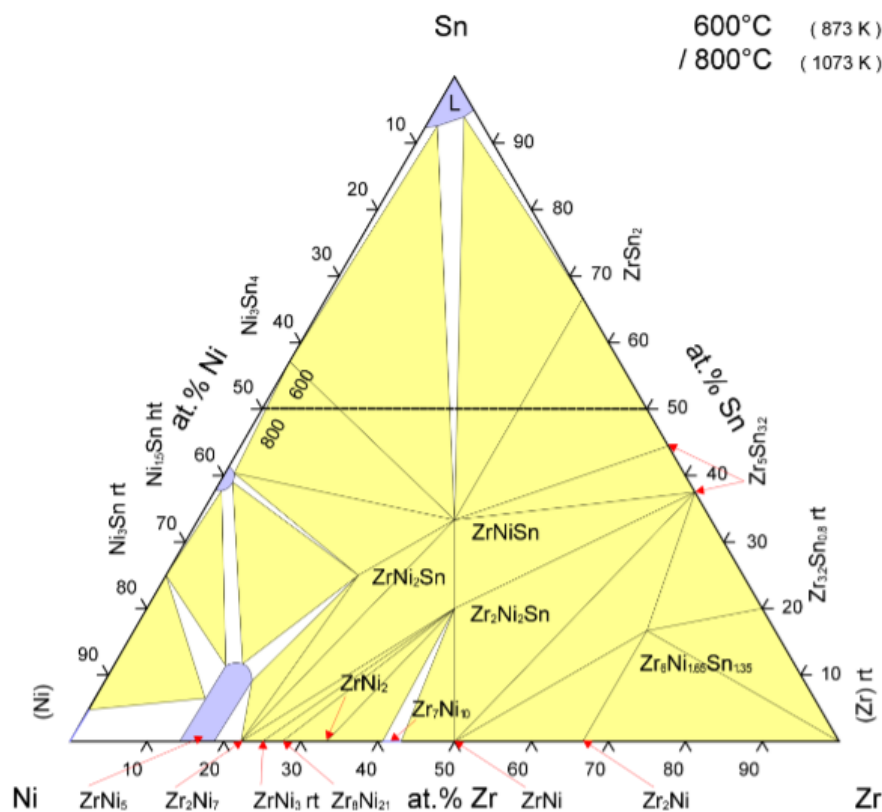


Fig. 159. XRR av tynnfilm 15 Ti-Sn deponert på Ni. Blå linje er rådata, rød er tilpasset kurve.

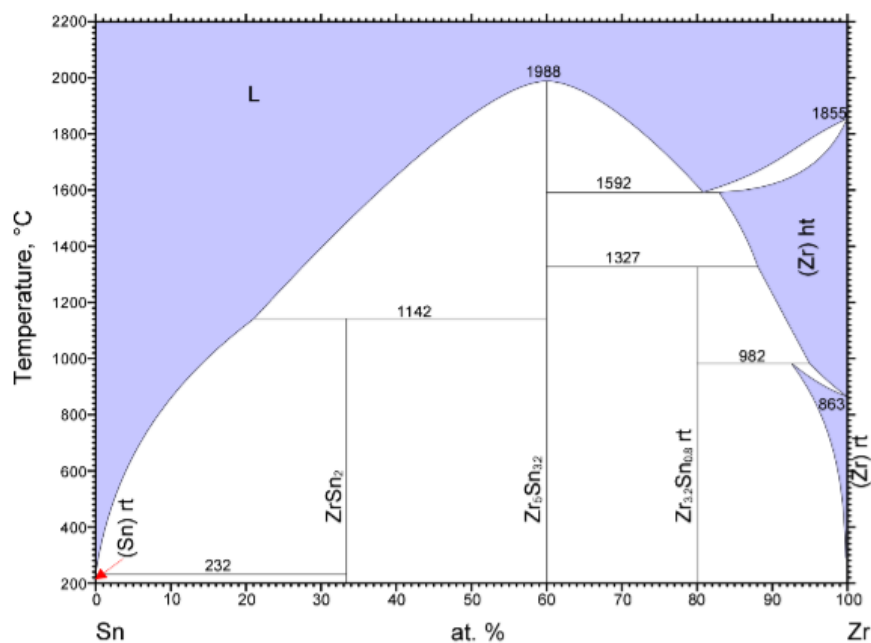
Fasediagrammer

Ni-Sn-Zr Phase Diagram (1994 Stadnyk Y.V.)



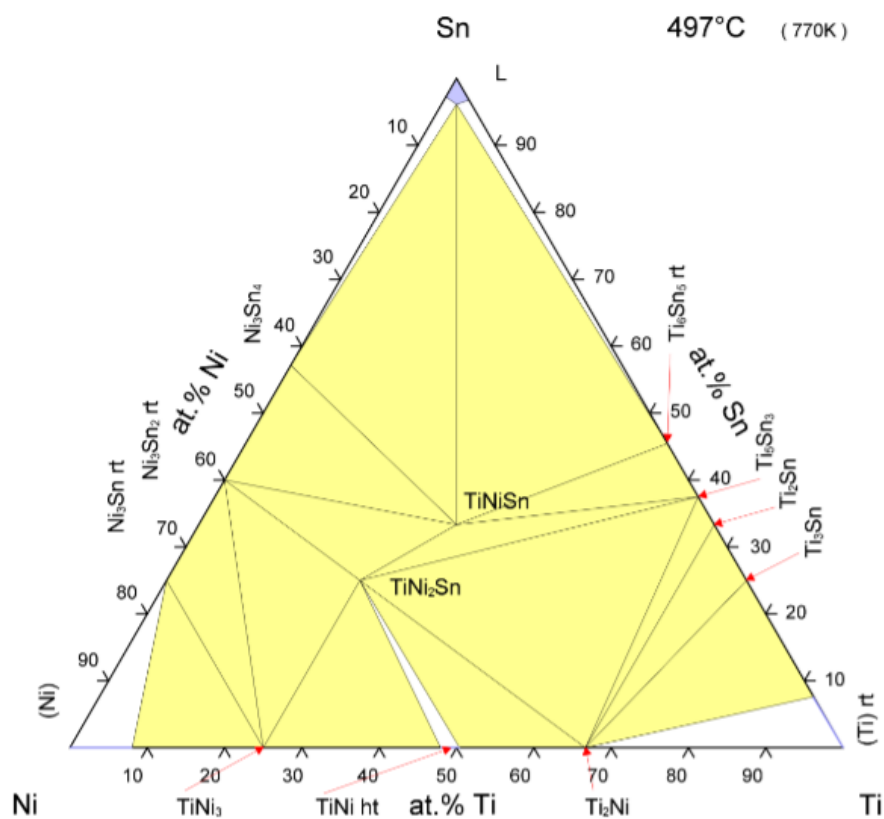
© ASM International 2006. Diagram No. 1301275.

Publication Year	1994 [1]
Diagram type	ternary, isothermal section
Concentration range	full composition; Ni-Sn-Zr
Temperature	600 to 800 °C
Nature of investigation	experimental
APDIC diagram	No
Unique ID No.	1301275
Title	Phase composition of Zr-Ni-Sn alloys: < 50 at.% Sn at 800 °C and > 50 at.% Sn at 600 °C
Publication	Russ. Metall.
Language	English
Authors	Stadnyk Y.V., Lviv Ivan Franko National University, Department of Inorganic Chemistry, Lviv, Ukraine; Skolozdra R.V., Lviv Ivan Franko National University, Department of Inorganic Chemistry, Lviv, Ukraine
Original diagram	Ni-Sn-Zr isothermal section at 600/800 °C
Original scope	Ni conc.[0-100 at.%] vs. Sn conc.[0-100 at.%] vs. Zr conc.[0-100 at.%]
Original size	83 mm
Remarks	800 °C up to 50 at.% Sn, 600 °C above 50 at.% Sn

Sn-Zr Phase Diagram (1990 Abriata J.P.)

© ASM International 2006. Diagram No. 902138

Publication Year	1990 [1]
Diagram type	binary phase diagram
Concentration range	full composition; 0-100 at.% Zr
Temperature	200 to 2200 °C
Nature of investigation	experimental
APDIC diagram	No
Unique ID No.	902138
Title	Sn-Zr (Tin-Zirconium)
Publication	Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed., Ed. T.B. Massalski
Language	English
Authors	Abriata J.P., National Nuclear Energy Commission (CNEN), Argentina; Bolcich J.C., Argentina; Arias D., Argentina
Original diagram	Zr-Sn phase diagram
Original scope	T[200-2200 °C] vs. Sn conc.[0-100 at.%]
Original size	9/12
Remarks	

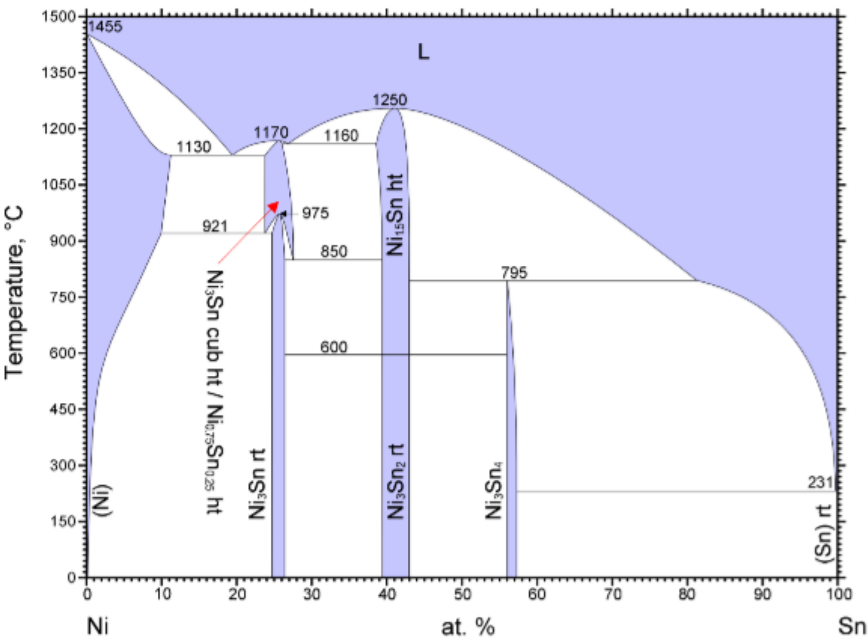
Ni-Sn-Ti Phase Diagram (1991 Stadnyk Y.V.)

© ASM International 2006. Diagram No. 1300245.

Publication Year	1991 [1]
Diagram type	ternary, isothermal section
Concentration range	full composition; Ni-Sn-Ti
Temperature	497 °C
Nature of investigation	experimental
APDIC diagram	No
Unique ID No.	1300245
Title	Isothermal section of the system Ti-Ni-Sn at 770 K
Publication	Inorg. Mater.
Language	English
Authors	Stadnyk Y.V., Lviv Ivan Franko National University, Department of Inorganic Chemistry, Lviv, Ukraine; Skolozdra R.V., Lviv Ivan Franko National University, Department of Inorganic Chemistry, Lviv, Ukraine
Original diagram	Ni-Sn-Ti isothermal section at 770 K
Original scope	Ni conc.[0-100 at.%) vs. Sn conc.[0-100 at.%) vs. Ti conc.[0-100 at.%)
Original size	83 mm
Remarks	

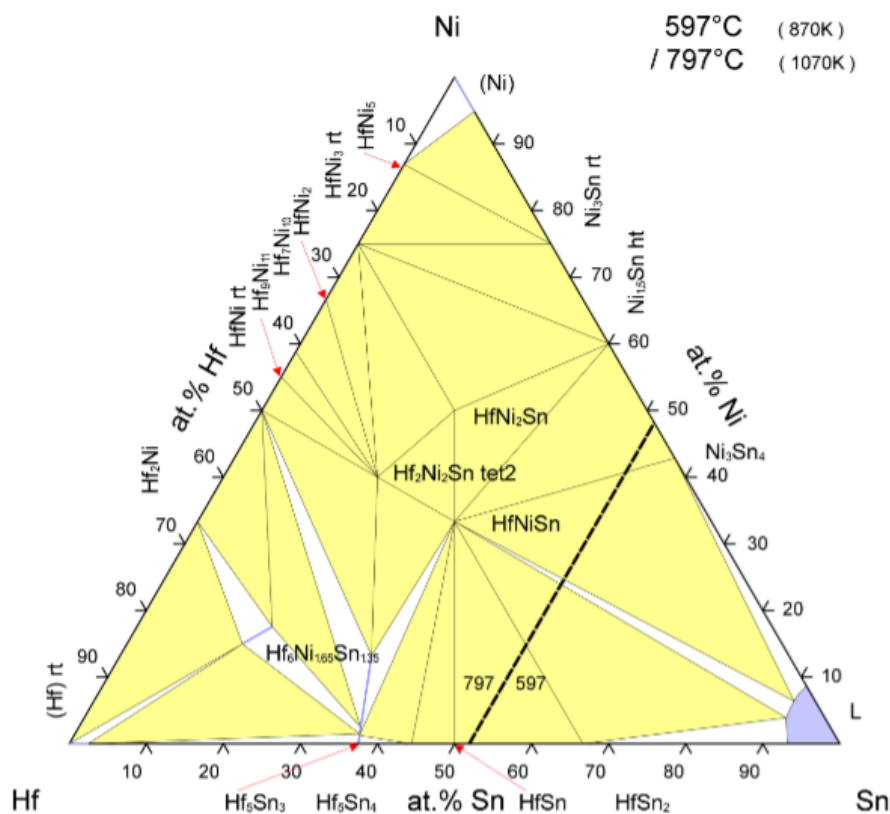
Publication Year	2007 [1]
Diagram type	binary phase diagram
Concentration range	full composition; 0-100 at.% Ti
Temperature	0 to 1800 °C
Nature of investigation	calculated
APDIC diagram	No
Unique ID No.	104197
Title	Thermodynamic modelling of the Ti-Sn system and calculation of the Co-Ti-Sn system
Publication	CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.
Language	English
Authors	Yin F., Xiangtan University, Institute of Materials Research, Xiangtan / Hunan, China; Tédénac J.C., Montpellier II University, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Condensée, Montpellier, France; Gascoin F., Montpellier II University, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Condensée, Montpellier, France
Original diagram	Ti-Sn phase diagram
Original scope	T[0-1800 °C] vs. Sn conc.[0-100 at.%]
Original size	58/58
Remarks	

Ni-Sn Phase Diagram (1990 Nash P.)



© ASM International 2006. Diagram No. 901783

Publication Year	1990 [1]
Diagram type	binary phase diagram
Concentration range	full composition; 0-100 at.% Sn
Temperature	0 to 1500 °C
Nature of investigation	experimental
APDIC diagram	No
Unique ID No.	901783
Title	Ni-Sn (Nickel-Tin)
Publication	Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed., Ed. T.B. Massalski
Language	English
Authors	Nash P., Illinois Institute of Technology, Chicago, Illinois, U.S.A.; Nash A., Illinois, U.S.A.
Original diagram	Ni-Sn phase diagram
Original scope	T[0-1500 °C] vs. Sn conc.[0-100 at.%]
Original size	9/12
Remarks	

Hf-Ni-Sn Phase Diagram (2001 Stadnyk Y.V.)

© ASM International 2009. Diagram No. 201038

Publication Year	2001 [1]
Diagram type	ternary, isothermal section
Concentration range	full composition; Hf-Ni-Sn
Temperature	597 to 797 °C
Nature of investigation	experimental
APDIC diagram	No
Unique ID No.	201038
Title	Phase equilibria in the Hf-Ni-Sn ternary system and crystal structure of the Hf ₂ Ni ₂ Sn compound
Publication	J. Alloys Compd.
Language	English
Authors	Stadnyk Y.V., Lviv Ivan Franko National University, Department of Inorganic Chemistry, Lviv, Ukraine; Romaka L.P., Lviv Ivan Franko National University, Department of Inorganic Chemistry, Lviv, Ukraine
Original diagram	Hf-Ni-Sn isothermal section at 597/797 °C
Original scope	Hf conc.[0-100 at.%] vs. Ni conc.[0-100 at.%] vs. Sn conc.[0-100 at.%]
Original size	95 mm
Remarks	797 °C up to 50 at.% Sn, 597 °C above 50 at.% Sn

Cif-filer

#Kubisk beskrivelse av halv-Heusler

_database_code_ICSD 'ICSD_''

_chemical_formula_analytical 'no chemical
formula analytical'

_chemical_formula_structural ''

_audit_creation_date 'Fri-Mar-27-12:34:47-CET-
2015'

_space_group_crystal_system 'cubic'

_space_group_IT_number 216

_symmetry_space_group_name_H-M 'F-43m'

loop_

_symmetry_equiv_pos_site_id

_symmetry_equiv_pos_as_xyz

0 'x , y , z'

1 '-x , -y , z'

2 '-x , -z , y'

3 '-x , y , -z'

4 '-x , z , -y'

5 '-y , -x , z'

6 '-y , -z , x'

7 '-y , x , -z'

8 '-y , z , -x'

9 '-z , -x , y'

_cell_length_a 6.079

_cell_length_b 6.079

_cell_length_c 6.079

_cell_angle_alpha 90.0

_cell_angle_beta 90.0

_cell_angle_gamma 90.0

loop_

_atom_type_symbol

_atom_type_oxidation_number

Sn0+ 0.

Ni0+ 0.

Zr0+ 0.

Ti0+ 0.

Hf0+ 0.

loop_

_atom_site_label

_atom_site_type_symbol

_atom_site_Wyckoff_symbol

_atom_site_fract_x

_atom_site_fract_y

_atom_site_fract_z

_atom_site_B_iso_or_equiv

_atom_site_occupancy

_atom_site_absorption

Sn0 Sn0+ a 0.0 0.0 0.0 0.5 1.0 0.071

Ni1 Ni0+ b 0.25 0.25 0.25 0.5 1.0 0.049

Zr2 Zr0+ c 0.5 0.5 0.5 0.5 0.2 0.061

Ti3 Ti0+ c 0.5 0.5 0.5 0.5 0.6 0.043

Hf4 Hf0+ c 0.5 0.5 0.5 0.5 0.2 0.093

#End of data

#Heksagonal beskrivelse halv-Heusler

_cell_length_a 8.3721

_cell_length_b 8.3721

_cell_length_c	10.2537	loop_
_cell_angle_alpha	90.00	_atom_site_label
_cell_angle_beta	90.00	_atom_site_type_symbol
_cell_angle_gamma	120.00	_atom_site_symmetry_multiplicity
_symmetry_space_group_name_H-M	'R3:h'	_atom_site_Wyckoff_symbol
_symmetry_Int_Tables_number	146	_atom_site_fract_x
loop_		_atom_site_fract_y
_symmetry_equiv_pos_site_id		_atom_site_fract_z
_symmetry_equiv_pos_as_xyz		Ti1 Ti ? ? 0.00000 0.00000 0.00000
1 'x,y,z'		Ti2 Ti ? ? 0.16667 0.33333 0.33333
2 '-y,x-y,z'		Sn1 Sn ? ? 0.00000 0.00000 0.50000
3 '-x+y,-x,z'		Sn1 Sn ? ? 0.33333 0.16667 0.16667
4 'x+2/3,y+1/3,z+1/3'		Ni1 Ni ? ? -0.00000 0.00000 0.25000
5 '-y+2/3,x-y+1/3,z+1/3'		Ni2 Ni ? ? -0.33333 -0.16667 0.58333
6 '-x+y+2/3,-x+1/3,z+1/3'		#End of data
7 'x+1/3,y+2/3,z+2/3'		
8 '-y+1/3,x-y+2/3,z+2/3'		
9 '-x+y+1/3,-x+2/3,z+2/3'		

#Triklin romgruppe som beskriver heksagonal enhetscelle

_cell_length_a 8.3721
 _cell_length_b 8.3721
 _cell_length_c 10.2537
 _cell_angle_alpha 90.00
 _cell_angle_beta 90.00
 _cell_angle_gamma 120.00
 _symmetry_space_group_name_H-M 'P1'
 _symmetry_Int_Tables_number 1
 loop_
 _symmetry_equiv_pos_site_id
 _symmetry_equiv_pos_as_xyz
 1 'x,y,z'
 loop_
 _atom_site_label
 _atom_site_type_symbol
 _atom_site_symmetry_multiplicity
 _atom_site_Wyckoff_symbol
 _atom_site_fract_x

_atom_site_fract_y

_atom_site_fract_z

Zn1 Zn ? ? 0.00000 0.00000 0.00000

Zn1 Zn ? ? 0.6666667 0.3333333 0.3333333

Zn1 Zn ? ? 0.3333333 0.6666667 0.6666667

Zn2 Zn ? ? 0.16667 0.33333 0.33333

Zn2 Zn ? ? 0.66667 0.83334 0.33333

Zn2 Zn ? ? 0.16666 0.83333 0.33333

Zn3 Zn ? ? 0.8333367 0.6666633 0.6666633

Zn3 Zn ? ? 0.3333367 0.1666733 0.6666633

Zn3 Zn ? ? 0.8333267 0.1666633 0.6666633

Zn4 Zn ? ? 0.5000033 0.000 0.000

Zn4 Zn ? ? 0.000 0.5000067 0.000

Zn4 Zn ? ? 0.4999933 0.4999967 0.000

Sn1 Sn ? ? 0.000 0.000 0.500

Sn1 Sn ? ? 0.6666667 0.3333333 0.8333333

Sn1 Sn ? ? 0.3333333 0.6666667 0.1666667

Sn2 Sn ? ? 0.33333 0.16667 0.16667

Sn2 Sn ? ? 0.83333 0.16666 0.16667

Sn2 Sn ? ? 0.83334 0.66667 0.16667

Sn3 Sn ? ? 0.000 0.5000033 0.5000033

Sn3 Sn ? ? 0.4999967 0.4999933 0.5000033

Sn3 Sn ? ? 0.5000067 0.000 0.5000033

Sn4 Sn ? ? 0.6666633 0.8333367 0.8333367

Sn4 Sn ? ? 0.1666633 0.8333267 0.8333367

Sn4 Sn ? ? 0.1666733 0.3333367 0.8333367

Ni1 Ni ? ? 0.000 0.000 0.250

Ni1 Ni ? ? 0.6666667 0.3333333 0.5833333

Ni1 Ni ? ? 0.3333333 0.6666667 0.9166667

Ni2 Ni ? ? 0.66667 0.83333 0.58333

Ni2 Ni ? ? 0.16667 0.83334 0.58333

Ni2 Ni ? ? 0.16666 0.33333 0.58333

Ni1 Ni ? ? 0.3333367 0.1666633 0.9166633

Ni1 Ni ? ? 0.8333367 0.1666733 0.9166633

Ni1 Ni ? ? 0.8333267 0.6666633 0.9166633

Ni1 Ni ? ? 0.000 0.4999967 0.2499967

Ni1 Ni ? ? 0.5000033 0.5000067 0.2499967

Ni1 Ni ? ? 0.4999933 0.000 0.2499967

**#Triklin romgruppe som beskriver
heksagonal enhetscelle, 2 av 3
tertraeder fylt med Ti**

```
_cell_length_a      8.3721
_cell_length_b      8.3721
_cell_length_c     10.2537
_cell_angle_alpha    90.00
_cell_angle_beta     90.00
_cell_angle_gamma    120.00
_symmetry_space_group_name_H-M 'P1'
_symmetry_Int_Tables_number    1
loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
1 'x,y,z'
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_symbol
```

```
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
Ag1 Ag ? ? 0.00000 0.00000 0.00000
Ti1 Ti ? ? 0.6666667 0.3333333 0.3333333
Ti1 Ti ? ? 0.3333333 0.6666667 0.6666667
Ti2 Ti ? ? 0.16667 0.33333 0.33333
Ti2 Ti ? ? 0.66667 0.83334 0.33333
Ti2 Ti ? ? 0.16666 0.83333 0.33333
Ti3 Ti ? ? 0.8333367 0.6666633 0.6666633
Ti3 Ti ? ? 0.3333367 0.1666733 0.6666633
Ti3 Ti ? ? 0.8333267 0.1666633 0.6666633
Ag4 Ag ? ? 0.5000033 0.000 0.000
Ag4 Ag ? ? 0.000 0.5000067 0.000
Ag4 Ag ? ? 0.4999933 0.4999967 0.000
Sn1 Sn ? ? 0.000 0.000 0.500
Sn1 Sn ? ? 0.6666667 0.3333333 0.8333333
Sn1 Sn ? ? 0.3333333 0.6666667 0.1666667
Sn2 Sn ? ? 0.33333 0.16667 0.16667
Sn2 Sn ? ? 0.83333 0.16667 0.16667
Sn3 Sn ? ? 0.000 0.5000033 0.5000033
Sn3 Sn ? ? 0.4999967 0.4999933 0.5000033
Sn3 Sn ? ? 0.5000067 0.000 0.5000033
Sn4 Sn ? ? 0.6666633 0.8333367 0.8333367
Sn4 Sn ? ? 0.1666633 0.8333267 0.8333367
Sn4 Sn ? ? 0.1666733 0.3333367 0.8333367
Ni1 Ni ? ? 0.000 0.000 0.250
Ni1 Ni ? ? 0.6666667 0.3333333 0.5833333
Ni1 Ni ? ? 0.3333333 0.6666667 0.9166667
Ni2 Ni ? ? 0.66667 0.83333 0.58333
Ni2 Ni ? ? 0.16667 0.83334 0.58333
Ni2 Ni ? ? 0.16666 0.33333 0.58333
Ni1 Ni ? ? 0.3333367 0.1666633 0.9166633
Ni1 Ni ? ? 0.8333367 0.1666733 0.9166633
Ni1 Ni ? ? 0.8333267 0.6666633 0.9166633
Ni1 Ni ? ? 0.000 0.4999967 0.2499967
Ni1 Ni ? ? 0.5000033 0.5000067 0.2499967
```

Ni1 Ni ? ? 0.4999933 0.000 0.2499967

**#Triklin romgruppe som beskriver
heksagonal enhetscelle med et Ni-
lag flyttet**

_cell_length_a 8.3721
_cell_length_b 8.3721
_cell_length_c 10.2537
_cell_angle_alpha 90.00
_cell_angle_beta 90.00
_cell_angle_gamma 120.00
_symmetry_space_group_name_H-M 'P1'
_symmetry_Int_Tables_number 1
loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
1 'x,y,z'
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol

_atom_site_symmetry_multiplicity

_atom_site_Wyckoff_symbol

_atom_site_fract_x

_atom_site_fract_y

_atom_site_fract_z

Zn1 Zn ? ? 0.00000 0.00000 0.00000

Zn1 Zn ? ? 0.6666667 0.3333333 0.3333333

Zn1 Zn ? ? 0.3333333 0.6666667 0.6666667

Zn2 Zn ? ? 0.16667 0.33333 0.33333

Zn2 Zn ? ? 0.66667 0.83334 0.33333

Zn2 Zn ? ? 0.16666 0.83333 0.33333

Zn3 Zn ? ? 0.8333367 0.6666633 0.6666633

Zn3 Zn ? ? 0.3333367 0.1666733 0.6666633

Zn3 Zn ? ? 0.8333267 0.1666633 0.6666633

Zn4 Zn ? ? 0.5000033 0.000 0.000

Zn4 Zn ? ? 0.000 0.5000067 0.000

Zn4 Zn ? ? 0.4999933 0.4999967 0.000

Sn1 Sn ? ? 0.000 0.000 0.500

Sn1 Sn ? ? 0.6666667 0.3333333 0.8333333

Sn1 Sn ? ? 0.3333333 0.6666667 0.1666667

Sn2 Sn ? ? 0.33333 0.16667 0.16667

Sn2 Sn ? ? 0.83333 0.16666 0.16667

Sn2 Sn ? ? 0.83334 0.66667 0.16667

Sn3 Sn ? ? 0.000 0.5000033 0.5000033

Sn3 Sn ? ? 0.4999967 0.4999933 0.5000033

Sn3 Sn ? ? 0.5000067 0.000 0.5000033

Sn4 Sn ? ? 0.6666633 0.8333367 0.8333367

Sn4 Sn ? ? 0.1666633 0.8333267 0.8333367

Sn4 Sn ? ? 0.1666733 0.3333367 0.8333367

Ni1 Ni ? ? 0.000 0.000 0.250

Ni1 Ni ? ? 0.3333333 0.6666667 0.9166667

Ni1 Ni ? ? 0.3333367 0.1666633 0.9166633

Ni1 Ni ? ? 0.8333367 0.1666733 0.9166633

Ni1 Ni ? ? 0.8333267 0.6666633 0.9166633

Ni1 Ni ? ? 0.000 0.4999967 0.2499967

Ni1 Ni ? ? 0.5000033 0.5000067 0.2499967

Ni1 Ni ? ? 0.4999933 0.000 0.2499967

Ni4 Ni ? ? 0.0 0.000 0.75

Ni4 Ni ? ? 0.0 0.5 0.75

Ni4 Ni ? ? 0.5 0.5 0.75

Ni4 Ni ? ? 0.5 0.0 0.75

Litteraturliste

1. Pearson. *Pearsons Crystal Data*. 2014.
2. Webster, P.J. and K.R.A. Ziebeck, *Dynamic magnetic properties of ferromagnetic and antiferromagnetic Heusler alloys*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1985. **50**(1): s. 7-18.
3. Graf, T., C. Felser, and S.S.P. Parkin, *Simple rules for the understanding of Heusler compounds*. Progress in Solid State Chemistry, 2011. **39**(1): s. 1-50.
4. Wikipedia, *Thermoelectric_Generator_Diagram*. 2015.
5. Kim, D.S. and C.A. Infante Ferreira, *Solar refrigeration options – a state-of-the-art review*. International Journal of Refrigeration, 2008. **31**(1): s. 3-15.
6. Xie, W., et al., *Recent Advances in Nanostructured Thermoelectric Half-Heusler Compounds*. Nanomaterials, 2012. **2**(4): s. 379-412.
7. Uher, C., et al., *Transport properties of pure and doped MNiSn M=(Zr, Hf)*. Physical Review B, 1999. **59**(13): s. 8615-8621.
8. Hohl, H., et al., *Transport properties of RuSi, RuGe, OsSi, and quasi-binary alloys of these compounds*. Journal of Alloys and Compounds, 1998. **278**(1–2): s. 39-43.
9. Bhattacharya, S., et al., *Effect of Sb doping on the thermoelectric properties of Ti-based half-Heusler compounds, TiNiSn1–xSbx*. Applied Physics Letters, 2000. **77**(16): s. 2476-2478.
10. Aliev, F.G., et al., *Gap at the Fermi level in the intermetallic vacancy system RBiSn(R=Ti,Zr,Hf)*. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 1989. **75**(2): s. 167-171.
11. Aliev, F.G., et al., *Narrow band in the intermetallic compounds MNiSn (M=Ti, Zr, Hf)*. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 1990. **80**(3): s. 353-357.
12. Ögüt, S. and K.M. Rabe, *Band gap and stability in the ternary intermetallic compounds NiSn{M} {M}=Ti,Zr,Hf: A first-principles study*. Physical Review B, 1995. **51**(16): s. 10443-10453.
13. Schultz, H., *Electron Beam Welding*. 1993: Abington.
14. Harper, D. *Online Etymology Dictionary*. Sputter 2015 [cited 2015 22.04]; Available from: <http://www.etymonline.com/>.
15. Wasa, K., M. Kitabatake, and H. Adachi, *Thin film materials technology: sputtering of control compound materials*. 2004: William Andrew Pub.
16. Peter J. Clarke. Nathaniel Sugerman Memorial Award 2002 [cited 2015 22.04]; Available from: <http://www.svc.org/aboutsvc/awards/nathaniel-sugerman-memorial-award.cfm#98>.

17. Ohring, M., *Materials Science of Thin Films*. 2001: Elsevier Science.
18. Mattox, D.M., *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. 2010: Elsevier Science.
19. Inmodus. *Magnetron sputtering source*. 2013 [cited 2015 03.05]; Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/Sputter_deposition#/media/File:Magnetron_sputtering_source.jpg.
20. Krishnavedala. *Paschen curves*. 2014 [cited 2015 05.03]; Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/Paschen%27s_law#/media/File:Paschen_curves.svg.
21. Leng, *Interaction volume of electrons*. 2008.
22. Bøhle, K. *Modell av mikroskop*. ndla; Available from: <http://ndla.no/nb/node/128976#related>.
23. Hall, A.R., *Isaac Newton: Adventurer in Thought*. 1996: Cambridge University Press.
24. Anette E. Gunnæs, *Elektroninteraksjon*. 2012, University of Oslo: KJM-MENA4010 Modul 25.
25. Williams, D.B. and C.B. Carter, *The Transmission electron microscope*, in *Transmission Electron Microscopy*. 2009, Springer. s. 1-760.
26. Nano, B., *Si based EDS detector*. 2012: KJM-MENA4010 Modul 25.
27. Matter.org.uk, *Electromagnetic lenses*, U.o. Liverpool, Editor. 2000.
28. Hahn, T., *International Tables for Crystallography, Space-Group Symmetry*. 1983: Wiley.
29. Laue, M.v. *Concerning the detection of X-ray interferences*. 1915 [cited 2015 30.04]; Available from: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1914/laue-lecture.pdf.
30. Compton, A.H., in *Philos. Mag.* 1923.
31. Y. Yoneda, T.H., *Sci. Instrum.*, 1971. **42**.
32. Chason, E. and T.M. Mayer, *Thin film and surface characterization by specular X-ray reflectivity*. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 1997. **22**(1): s. 1-67.
33. F, Y., *Thermoelectric modeling of the Ti-Sn system and calculation of the Co-Ti-Sn system*. *CALPHAD*, 2007. **31**: s. 370-379.
34. Stadnyk, Y.V., *Isothermal section of the system Ti-Ni-Sn at 770 K*. *Inorganic Materials*, 1991. **27**(1884-1885).
35. Marit Ingebjørg Landrø, B.W. *Bokmålsordboka og Nynorskordboka*. 2012 [cited 2015 30.04]; Available from: <http://www.nob-ordbok.uio.no/>.
36. Langkau, S., Wagner, G., Kloess, G. and Heuer, M., *TEM analysis of (Ni,Fe)Si₂ precipitates in Si*. *Phys. Status Solidi*, 2010. **A**(207): s. 1832–1844.

37. Tezizy Dokl, V., Konf, Kristallokhim, Internet, Soeden, *Crystal structure of the (Ti,Zr,Hf,Nb)(Co,Ni)Sn and TiCu₂Sn compounds*,. 1971.
38. Karlsen, O.B., *Dannelse av dendritter*, in *Metallografi KJ-MV 213*, O.B. Karlsen, Editor. 1996, UiO.
39. Aroyo Mois, I., et al., *Bilbao Crystallographic Server: I. Databases and crystallographic computing programs*, in *Zeitschrift für Kristallographie*. 2006. s. 15.
40. Kantorovich, L., *Quantum Theory of the Solid State: An Introduction*. 2004: Springer.
41. Y.V. Stadnyk, S.R.V., *Phase composition of Zr-Ni-Sn alloys: < 50 at.% Sn at 800 C and > 50 at.% Sn at 600 C*. Russ. Metal, 1994. **1**: s. 122-125.
42. Abriata, J.P., *Sn-Zr, Binary Alloy Phase Diagrams*. 2 ed. Ed. T.B. Massalski. Vol. 3. 1990.
43. Yin F. Tédénec J.C., G.F., *Thermodynamic modelling of the Ti-Sn system and calculations of the Co-Ti-Sn system*. CALPHAD, 2007. **31**: s. 370-379.
44. Nash P., N.A., *Binary Alloy Phase Diagram*. 2 ed, ed. T.B. Massalski. Vol. 3. 1990.
45. Stadnyk, Y.V., Romanka L.P., *Phase equilibria in Hf-Ni-Sn ternary system and crystal structure of the Hf₂Ni₂Sn compound*. J. Alloys Compd., 2001. **316**: s. 169-171.